

В. П. ЗЛОМАНОВ, В. И. ШТАНОВ, А. К. ГАПЕЕВ,  
академик А. В. НОВОСЕЛОВА

### ИЗУЧЕНИЕ ЧАСТИ $T-x-y$ -ПРОЕКЦИИ СИСТЕМЫ $Pb-Sn-Se$

Равновесия фаз в трехкомпонентной системе  $Pb-Sn-Se$  графически можно представить в виде  $P-T-x$ ,  $P-x-y$ ,  $P-T-y$  и  $T-x-y$ -проекций четырехмерной диаграммы  $P-T-x-y$  (<sup>1, 2</sup>), где  $P$  — общее давление,  $T$  — температура,  $x$  и  $y$  — атомные доли олова и селена.

В настоящей работе изучена часть  $T-x-y$ -проекции системы  $Pb-Sn-Se$ : определены температура и составы конденсированных фаз  $(Pb_{1-z}Sn_z)_{1-y}Se_y$ , находящихся в равновесии, а также оценены координаты линии пересечения поверхности солидуса со стехиометрическим разрезом  $Pb_{0,5}Se_{0,5}-Sn_{0,5}Se_{0,5}$ . Такое исследование представляет интерес для получения кристаллов  $(Pb_{1-z}Sn_z)_{1-y}Se_y$  с заданными свойствами и составом. Определение ликвидуса по некоторым разрезам тройной системы  $Pb-Sn-Se$  проводилось в работах (<sup>3-5</sup>). Однако изучение состава конденсированных фаз, находящихся в равновесии, выполнено лишь для сечения  $Pb_{0,5}Se_{0,5}-Sn_{0,5}Se_{0,5}$  (<sup>6, 7</sup>).

Эксперимент в настоящей работе проводили в запаянных кварцевых ампулах, как это описано в сообщении (<sup>1</sup>). Состав исходной шихты  $(Pb_{1-z}Sn_z)_{1-y}Se_y$  выбирали в соответствии с данными работ (<sup>3-5</sup>) таким образом, чтобы расплавы начинали кристаллизоваться при близких температурах. Компоненты ( $Pb-C-000$ ,  $Sn-о.в.ч.-000$ ,  $Se-ос.ч.-17-4$ ) шихты взвешивали с точностью  $\pm 0,01$  г. Вес образцов составлял 30 г. Ампулу с шихтой вакуумировали до  $10^{-5}$  тор, запаивали и перемещали со скоростью около 0,8 мм/час относительно печи, нагретой до  $1100^\circ C$ . Градиент температуры в печи составлял 12–18 град/см. По достижении предполагаемой температуры кристаллизации (она контролировалась  $Pt-Pt/Rh$  термопарами, прикрепленными к ампуле) движение прекращали и ампулу выдерживали в печи в течение 70–310 час., что было достаточно для достижения равновесия жидкость — кристалл — пар (<sup>6</sup>). Образцы закалывали двумя способами. В первом случае (1–18, рис. 1) ампулы погружали в холодную воду, а кристалл затем отрезали от затвердевшего расплава. Во втором случае (19–25, рис. 1) поворачиванием ампулы расплав сливали со слитка и ампула с веществом остывала на воздухе. Весовая доля кристалла от общей массы исходной шихты ( $g$ ) составляла:  $g=0,012-0,48$ . Состав расплава ( $U^L$  вес. % компонента) рассчитывали по известному составу начальной смеси ( $U^{исх}$  вес. %) с учетом состава ( $U^s$  вес. %) выпавших кристаллов

$$U^L = (U^{исх} - U^s g) / (1 - g). \quad (1)$$

Величины  $U$  далее выражали в атомных долях.

Содержание свинца, олова и селена в начальных, а для  $g > 0,15$  и в конечных участках слитков устанавливали с помощью рентгеновского микроанализатора ЖХА-5. Рабочее напряжение при анализе олова и селена 15 кв, а при анализе свинца 25 кв. Диаметр электронного пучка составлял 1–5 мкм. Использовали характеристическое излучение  $L$ -серии. Эталонами служили образцы селенида олова и селенида свинца. При расчете состава вводили поправку на поглощение (<sup>8</sup>) и атомный номер элемента (<sup>9</sup>). Относительная ошибка анализа порядка  $\pm 3\%$ . Содержание свинца,

олова и селена в некоторых образцах устанавливалось также полярографически с предварительным разделением компонентов методом ионообменной хроматографии на анионите ЭДЭ-10П в Cl-форме (10). Тип основных носителей в образцах определялся по знаку термо-э.д.с.

Результаты определения состава и температуры конденсированных фаз, находящихся в равновесии, приведены на рис. 1 и 2. На рис. 1 сплошными линиями показаны проекции изотермических сечений (800, 850, 895 и 935°С) поверхности ликвидуса  $T-x-y$ -диаграммы системы Pb-Sn-Se

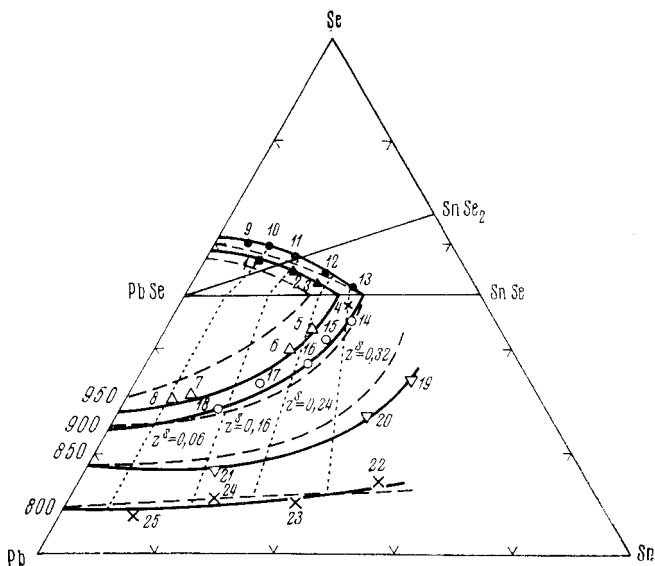


Рис. 1. Проекция  $T-x-y$ -диаграммы системы Pb-Sn-Se на плоскость составов

Se. Полученные результаты согласуются с данными (3-5), которые представлены пунктирными линиями в изученной нами области составов. На рис. 1 точками нанесены и линии изосолидуса, т. е. составы расплава, отвечающие одному и тому же содержанию олова в твердой фазе  $x^L = z^L(1-y^s)$ . Зависимость этой величины от содержания олова в расплаве  $x^L = z^L(1-y^L)$  изображена на рис. 2, из которого следует, что с увеличением температуры отношение  $K_{Sn} = x^L/x^s$  уменьшается. При одинаковой температуре в области составов  $(Pb_{1-z^s}Sn_z)_{1-y^s}Se_y$ , где  $y > 0,5$ ,  $K_{Sn}$  существенно меньше, чем в области составов, где  $y < 0,5$ , что связано с более резким уменьшением температуры ликвидуса в первой области по сравнению со второй. Замкнутый характер линий  $K_{Sn}$  на рис. 2 обусловлен видом соответствующего сечения объемной  $T-x-y$ -проекции.

Область гомогенности твердого раствора  $(Pb_{1-z^s}Sn_z)_{1-y^s}Se_y$  в  $T-x-y$ -проекции геометрически представлена некоторым объемом. Содержание олова в твердой фазе определяет ширину запрещенной зоны (7) и, по данным (3-6), не превышает величины  $z^s(1-y^s) = 0,23-0,26$ . С содержанием селена в твердой фазе ( $y^s$ ) связан тип и концентрация основных носителей. Принято считать, что избыток атомов селена по сравнению с составом  $y = 0,5$  приводит к образованию вакансий атомов металла и дырочному типу проводимости. Электронный тип проводимости обусловлен избыточными (по сравнению с составом  $y = 0,5$ ) атомами металла. Несмотря на то, что область гомогенности по  $y$  очень невелика (величина  $y^s$  близка к 0,5), концентрация основных носителей меняется в очень широких пределах: электронов от  $10^{16}$  до  $10^{19}$  см<sup>-3</sup>, дырок от  $10^{16}$  до  $10^{20}$  см<sup>-3</sup> (7).

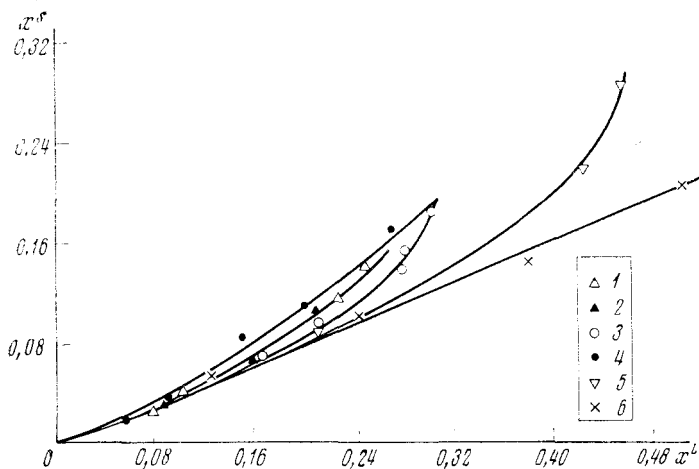


Рис. 2. Зависимость содержания олова в кристаллах  $(Pb_{1-z}Sn_z)_{1-y}Se_y$  ( $x^a$ ) от его содержания в расплаве ( $x^b$ ) при различных температурах (1 —  $935^\circ$ ,  $y < 0,5$ ; 2 —  $935^\circ$ ,  $y > 0,5$ ; 3 —  $895^\circ$ ,  $y < 0,5$ ; 4 —  $895^\circ$ ,  $y > 0,5$ ; 5 —  $850^\circ$ ,  $y < 0,5$ ; 6 —  $800^\circ$  C,  $y < 0,5$ )

Для описания характерных особенностей поверхностей, ограничивающих область гомогенности твердого раствора  $(Pb_{1-z}Sn_z)_{1-y}Se_y$ , рассмотрим следующие экспериментальные факты.

1. Область гомогенности селенида свинца расположена практически симметрично относительно стехиометрического состава  $y = 0,5$  <sup>(11)</sup>.

2. Область гомогенности селенида олова смещена к величинам  $y > 0,5$  и, по-видимому, не включает стехиометрический состав, поскольку образцы  $n$ - $SnSe$  в литературе не описаны <sup>(12)</sup>.

3. Кристаллы твердого раствора  $(Pb_{1-z}Sn_z)_{1-y}Se_y$ , выращенные из расплавов по разрезу  $Pb_{0,5}Se_{0,5} - Sn_{0,5}Se_{0,5}$ , всегда имеют дырочный тип проводимости <sup>(7)</sup>, т. е. содержание селена в них составляет величину  $y > 0,5$ .

В табл. 1 приведены результаты определения типа и концентрации основных носителей в кристаллах  $(Pb_{1-z}Sn_z)_{1-y}Se_y$ , изотермически ( $T = 750, 700, 650, 600, 550, 500, 450, 350^\circ$ ) отожженных в парах, создаваемых нагреванием шихты состава  $(Pb_{1-z}Sn_z)_{1-y}Se_y$ , где  $y \neq 0,5$  <sup>(7)</sup>. В указанных условиях в равновесии участвуют три фазы: расплав — кристалл — пар. В случае шихты, где  $y \leq 0,49$ , состав твердой фазы соответствует солидусу со стороны свинца и олова, а в случае шихты, где  $y \geq 0,51$ , — солидусу со

Таблица 1

Результаты определения координат поверхности солидуса твердого раствора  $(Pb_{1-z}Sn_z)_{1-y}Se_y$

№ опыта	$z^s (1-y^s)$	Т-ра, °C	Тип носителей тока	Концентрация носителей, см <sup>-3</sup>	Источник	№ опыта	$z^s (1-y^s)$	Т-ра, °C	Тип носителей тока	Концентрация носителей, см <sup>-3</sup>	Источник
1	0,032	750	n	$7,2 \cdot 10^{18}$	(7)	9	0,10	350	p	$3 \cdot 10^{17}$	(13)
2	0,032	700	n	$8,5 \cdot 10^{18}$	(7)	10	0,115	575	n	$1 \cdot 10^{18}$	(14)
3	0,032	650	n	$4,5 \cdot 10^{18}$	(7)	11	0,115	550	p	$2 \cdot 10^{17}$	(14)
4	0,032	600	n	$4,1 \cdot 10^{18}$	(7)	12	0,035	700	p	$6,5 \cdot 10^{19}$	(7)
5	0,032	550	n	$1,9 \cdot 10^{18}$	(7)	13	0,035	650	p	$6,5 \cdot 10^{19}$	(7)
6	0,032	500	n	$6,6 \cdot 10^{17}$	(7)	14	0,035	550	p	$6,1 \cdot 10^{19}$	(7)
7	0,10	700	n	$2 \cdot 10^{18}$	(13)	15	0,035	500	p	$4,5 \cdot 10^{19}$	(7)
8	0,10	350	n	$2 \cdot 10^{17}$	(13)	16	0,035	450	p	$4,4 \cdot 10^{19}$	(7)

Примечание. При изотермическом отжиге в опытах №№ 1—11 использовалась шихта с  $y \leq 0,49$ , а в опытах №№ 12—16 — с  $y \geq 0,51$ .

стороны селена. Из анализа табл. 1 следует, что с уменьшением температуры отжига концентрация основных носителей уменьшается, а в кристаллах, где  $x^s=0,10$  и  $0,115$ , знак носителей изменяется на противоположный.

Рассмотренные факты (п.п. 1, 2, 3) показывают, что по характеру изменения величины  $y$  область гомогенности твердого раствора  $(Pb_{1-z^s}Sn_{z^s})_{1-y^s}Se_{y^s}$  смещается от  $y=0,5$  в сторону селена ( $y^s>0,5$ ) и стехиометрический разрез  $y=0,5$  пересекает поверхность солидуса со стороны металлов и при  $x^s>0,115$  выходит за пределы области гомогенности (рис. 3). Учитывая ретроградную растворимость компонентов в селениде свинца<sup>(11)</sup> и данные табл. 1, можно полагать, что с понижением температуры область гомогенности по  $y$  сужается, т. е. растворимость металла и селена и обусловленные ими концентрации основных носителей уменьшаются (рис. 3).

Для выращивания монокристаллов с минимальной концентрацией носителей и для получения  $p-n$ -переходов в процессе роста монокристалла важно знать положение линии пересечения стехиометрического разреза с поверхностью солидуса. Поскольку с увеличением содержания олова в кристаллах область гомогенности смещается в сторону селена к величинам  $y^s>0,5$ , а стехиометрический разрез выходит за ее пределы, то и температура рассматриваемой линии пересечения уменьшается в том же направлении. Например, из расплавов, состав которых представлен точками 4, 14, 20, 22 на рис. 1, образуются кристаллы  $p$ -типа, а из расплавов, состав которых представлен точками 5, 15, 21, 23, выделяются кристаллы  $n$ -типа. Сопоставляя составы равновесных жидких и твердых фаз для указанных точек, можно сделать вывод о координатах рассматриваемой линии:  $0,14<x^s<0,15$  при  $930\pm 10^\circ$ ;  $0,15<x^s<0,18$  при  $895^\circ$ ;  $0,15<x^s<0,22$  при  $850^\circ$  и  $0,15<x^s<0,21$  при  $800^\circ$ . Принимая во внимание ретроградный характер поверхности солидуса и результаты определения ее координат (опыты № 8, 9 в табл. 1), можно предполагать, что стехиометрический разрез пересекает поверхность солидуса не только при высоких, но и при низких ( $300^\circ$  для  $x^s=0,10$ , рис. 3) температурах.

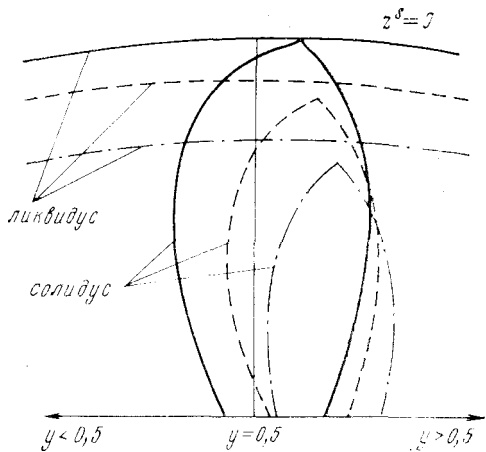


Рис. 3. Схема политермических сечений области гомогенности твердой фазы  $(Pb_{1-z^s}Sn_{z^s})_{1-y^s}Se_{y^s}$  при различных  $z^s = \text{const}$

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
24 IV 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. П. Зломанов, Ло Куанг Фу и др., ЖНХ, т. 19, № 9, 25 (1974).
- <sup>2</sup> Ф. М. Перельман, Изображение химических систем с любым числом компонентов, «Наука», 1965.
- <sup>3</sup> V. P. Zlomanov, W. B. White, R. Roy, Metall. Trans., v. 2, 121 (1971).
- <sup>4</sup> В. И. Штанов, В. П. Зломанов, А. В. Новоселова, Неорганические материалы, т. 10, 224 (1974).
- <sup>5</sup> В. П. Савельев, Кандидатская диссертация, Казанский гос. ун-в., 1973.
- <sup>6</sup> J. C. Wooley, O. Berolo, Mat. Res. Bull., v. 3, 445 (1968).
- <sup>7</sup> J. Melngailis, T. C. Harman, In: Semiconductors and Semimetals, v. 5, N. Y., 1970, p. 111.
- <sup>8</sup> P. Duncumb, P. K. Shields, The Electron Microprobe, N. Y., 1966, p. 284.
- <sup>9</sup> G. D. Archard, T. Mulvey, X-Ray Optics and X-Ray Microanalysis, N. Y., Stanford, 1962, p. 393.
- <sup>10</sup> Н. А. Мымрик, Э. П. Агасян и др., Зав. лаб., т. 39, 1312 (1973).
- <sup>11</sup> В. П. Зломанов, О. В. Матвеев, А. В. Новоселова, Вестн. Московск. ун-в., сер. хим., № 6, 67 (1968).
- <sup>12</sup> W. Albers, C. Haas, H. J. Vink, Philips Res. Rep., v. 18, 372 (1963).
- <sup>13</sup> J. Melngailis, T. C. Harman, W. C. Kernan, Phys. Rev., v. B5, 2250 (1972).
- <sup>14</sup> J. R. Dixon, G. F. Hoff, Phys. Rev., v. B3, 4299 (1971).