

И. В. МОЧАН

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА СИСТЕМЫ Mg — Sb

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 29 IV 1954)

В недавно опубликованных статьях Г. А. Курова ⁽¹⁾ и Г. А. Курова и З. Г. Пинскера ⁽²⁾ приведены результаты исследования электропроводности, прозрачности и состава пленок Mg — Sb, Mg — Bi и Mg — Sn, полученных методом Векшинского. Аналогичные исследования для системы Zn — Sb были проведены нами в 1947 г. и опубликованы в 1948 г. ⁽³⁾. Тогда же исследовались пленки Mg — Sb и Cs — Sb ⁽⁴⁾.

Была установлена фотопроводимость участков слоя цинк — сурьма, соответствующих соединению Sb — Zn. Результаты опубликованы в статье В. П. Жузе, И. В. Мочан и С. М. Рывкин ⁽⁵⁾. Тогда же было установлено наличие фотопроводимости участков слоя Mg — Sb.

Пленки переменного состава Mg — Sb получались одновременным испарением Mg и Sb в вакууме по методу Векшинского. Во время испарения вакуум измерялся ионизационным манометром и был порядка нескольких единиц на 10^{-7} мм рт. ст. Слои осаждались на стеклянные пластинки с предварительно нанесенной на них системой платиновых полосок-электродов. Испарители представляли собой полусферические ампулы из никеля с отверстием на вершине полусферы диаметром порядка десятых миллиметра. Доннышком полусферы служила плоская печка.

В две ампулы закладывались сурьма и магний, и общее количество испарившегося материала определялось по уменьшению веса ампулы за время испарения. Перед опытом при помощи катетометра определялось расстояние от отверстия испарителей до пластинки, что давало возможность вычислять процентное содержание компонентов на разных участках слоя. При испарении на стенках прибора всегда получались резкие тени от деталей, находящихся на пути пучка, что служило гарантией достаточно хорошего вакуума. В первых опытах измерения сопротивления вдоль пленки производились после вынесения пленки на воздух.

Измерения производились компенсационным методом при помощи зондов, как это описано в работе ⁽³⁾. Во всех случаях на пленках наблюдался красный прозрачный участок (имевший вид красного стекла). Для одной из пленок результаты измерений проводимости вдоль пленки изображены на рис. 1. Как видно из кривой, проводимость вдоль слоя изменяется больше, чем на 6 порядков.

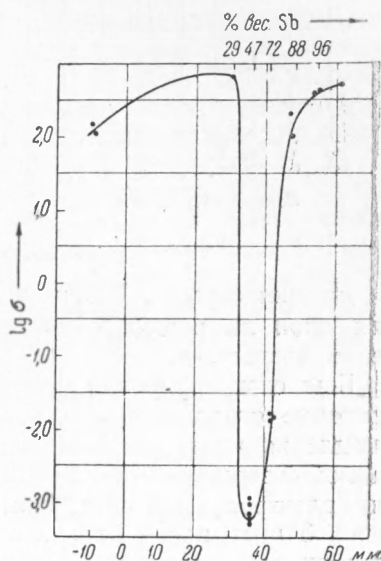


Рис. 1

На участке с максимальным сопротивлением проводимость слоя равняется $5-6 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{см}^{-1}$. Именно этот участок слоя с минимальной электропроводностью, прозрачен и окрашен в красный цвет. Это указывает на неметаллический характер связи компонентов на этом участке слоя. Естественно предположить, что красный участок соответствует соединению Mg_3Sb_2 . На рис. 1 по оси абсцисс отложено расстояние участка, на котором произведено измерение от проекции центра магниевого испарителя на пластинку. Минимуму электропроводности на данном слое соответствует весовая концентрация сурьмы 52 вес.%, тогда как соединению Mg_3Sb_2 соответствует весовая концентрация сурьмы, равная 77 вес.%. У ряда слоев для окрашенного участка слоя с минимальной электропроводностью из расчета получались значения весовой концентрации сурьмы от 50 до 80%. Повидимому, не удастся достаточно точно поддерживать постоянной скорость испарения компонентов из-за чего и получается указанный разброс значений концентраций. Однако концентрация, соответствующая соединению Mg_3Sb_2 , лежит в указанном интервале концентраций. Толщина слоя окрашенного участка в различных опытах варьировала от 0,1 до 1 μ .

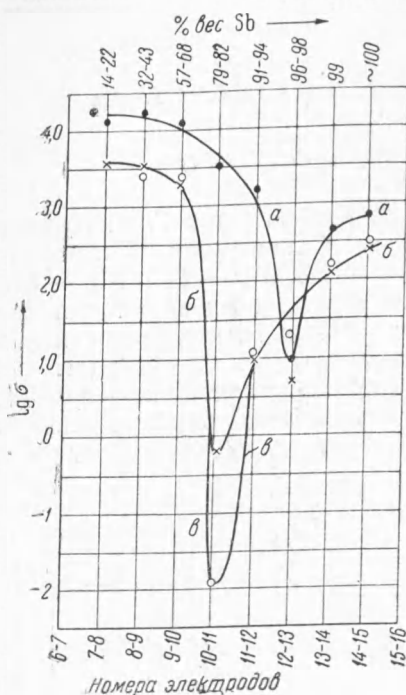


Рис. 2

на просвет серыми. В этих же опытах было замечено, что после вынесения слоя на воздух сопротивление красной прозрачной части пленки резко возрастает.

Был сконструирован прибор, дававший возможность измерять сопротивление отдельных участков слоя в вакууме. Непосредственно после напыления измерения потенциометром были невозможны, так как получались совершенно неустойчивые данные. На рис. 2 кривая *a* дает значения электропроводности, снятые в вакууме под непрерывной откачкой через 3 часа после напыления слоя. За это время сопротивление слоя становится устойчивым и делается возможным измерение потенциометром. Вероятно, за это время происходит перекристаллизация слоя, а может быть, и реакция между атомами сурьмы и магния, не успевшими прореагировать в момент распыления.

На рис. 2 (кривая *a*) электропроводность вдоль слоя меняется в 2000 раз. Минимальное значение электропроводности равняется $8,8 \Omega^{-1} \text{см}^{-1}$, т. е. на 4 порядка выше значений, наблюдавшихся нами на воздухе. Расчетное значение концентрации Sb на этом участке 97 вес.%. После вынесения слоя на воздух (рис. 2, кривая *b*) сопротивление участка 12—13, имевшего минимальную электропроводность, несколько возрастает, однако на соседних участках: 11—12 и 10—11, с большим процентным содержанием магния, сопротивление возрастает очень резко и электропроводность падает до значения $6 \cdot 10^{-1} \Omega^{-1} \text{см}^{-1}$. После шести суток пребывания на воздухе электропроводность этого участка слоя

достигает $1 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$, тогда как на соседних участках она остается постоянной.

Можно было предположить, что резкое возрастание сопротивления происходит за счет окисления магния и образования на этом участке слоя окиси магния, сопротивление которого измеряется. Однако такое предположение кажется мало вероятным, так как указанный участок остается прозрачным и окрашенным в красный цвет, чего никогда не наблюдается у слоев окиси магния. Изготовленные нами контрольные слои чистого магния равной и меньшей толщины никогда не приобретали прозрачности и красной окраски при хранении на воздухе.

Во всех наблюдавшихся нами случаях минимум электропроводности при вынесении на воздух перемещался в сторону магниевового испарителя к стехиометрическому значению концентрации компонентов соединения Mg_3Sb_2 . Нам кажется гораздо более вероятным следующее объяснение: упругость паров магния значительно выше упругости паров сурьмы. Так например, при 600° упругость паров магния $\sim 0,8$ мм, тогда как сурьмы $\sim 0,02$ мм. Весьма вероятно, что после выключения испарителей и при их остывании некоторое время продолжается заметное испарение магния, тогда, когда испарение сурьмы практически прекратилось. При этом на участке слоя со стехиометрическим соотношением компонентов Mg_3Sb_2 может быть сверху напылен тонкий слой металлического магния, который, закорачивая слой дает повышенное значение проводимости. После вынесения на воздух этот тонкий слой магния окисляется, и значение проводимости приближается к истинному значению проводимости слоя Mg_3Sb_2 . Участки с большой концентрацией магния при длительном хранении на воздухе портились, покрываясь серой пленкой. Нам кажется мало вероятным высказанное Г. А. Куровым предположение о неустойчивости на воздухе соединения Mg_3Sb_2 . Это соединение со связями, близкими к ионным, как раз должно быть устойчивым, если в нем нет избытка магния.

Соединение это, полученное сплавлением компонентов Б. И. Болтаком и В. П. Жузе ⁽⁵⁾, на воздухе было устойчивым. В наших опытах красная полоска слоя на воздухе также сохранялась длительное время, тогда как соседние участки, в сторону избыточного магния, как мы уже указывали, портились. Совместно с В. П. Жузе и С. М. Рывкиным на красных участках слоя нами был обнаружен и измерен фотоэффект на ряде образцов.

На слое, данные для которого приведены на рис. 2 в, максимальный фотоэффект оказался на участке 10—11 с концентрацией $\sim 80\%$ Sb, т. е. на участке с минимальной электропроводностью на воздухе. На соседнем участке 11—12 с расчетной концентрацией 91—94% фотоэффект был также обнаружен, но значительно более слабый. На других участках слоя никакого фотоэффекта не наблюдалось.

К сожалению, нам не удалось точно снять границы фотоэффекта. Однако грубо (при помощи фильтров) было установлено, что она лежит на границе между красной и инфракрасной областью спектра, т. е. при $\lambda \cong 0,8 \mu$. Это хорошо совпадает с результатами, полученными на пластинках Mg_3Sb_2 ⁽⁶⁾.

Тот факт, что фотоэффект наблюдается в красной части спектра, подтверждает, что мы имеем дело со слоем Mg_3Sb_2 , а не с окисью магния. Действительно, ширина запрещенной зоны для окиси магния ~ 2 эв ⁽⁷⁾. Очевидно, граница фотоэффекта в этом случае должна лежать в гораздо более коротковолновой части спектра.

Тот факт, что Г. А. Куров и З. Г. Пинскер ⁽²⁾ при электронографическом исследовании пленок обнаружили линии только окиси магния и сурьмы, может быть объяснен недостаточно хорошим вакуумом во время распыления. Во всяком случае, нам кажется, что из этих опытов можно сделать вывод только о составе данных пленок, но сделанное

авторами без упоминания литературы вопроса заключение о неустойчивости соединения Mg_3Sb_2 следует считать необоснованным. Как мы уже указывали, образцы, полученные сплавлением Mg и Sb, были, наоборот, устойчивы на воздухе, и при приближении их к стехиометрическому составу значения σ падали до $\sim 10^{-4}$ — $10^{-5} \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$. Наличие фотоэффекта на красных участках наших слоев с границей около $0,8\mu$, малая электропроводность, прозрачность и, в особенности, полупроводниковый температурный ход концентрации свободных зарядов указывают на образование на этом участке соединения Mg_3Sb_2 со связями, близкими к ионным.

В заключение выражаю благодарность акад. А. Ф. Иоффе за постоянный интерес при проведении работы и за обсуждение результатов.

Лаборатория полупроводников
Академии наук СССР

Поступило
14 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Куров, ДАН, **94**, 207 (1954). ² Г. А. Куров, З. Г. Пинскер, ДАН, **94**, 439 (1954). ³ И. В. Мочан, ЖТФ, **18**, 1485 (1948). ⁴ А. Ф. Иоффе, Юбил. сборн., посвящ. 30-летию Великой Октябрьской социалистической революции, Изд. АН СССР, 1947, стр. 305. ⁵ В. П. Жузе, И. В. Мочан, С. М. Рывкин, ЖТФ, **18**, 1494 (1948). ⁶ Б. И. Болтакс, В. П. Жузе, ЖТФ, **18**, 1459 (1948). ⁷ R. Mansfield, Proc. Phys. Soc., (B), **66**, 612 (1953).