

ной деформации. Однако, несмотря на это различие, при некоторых условиях (например, когда примесь находится в довольно диспергированном состоянии) изменения  $\sigma_y$  и  $H$  при легировании могут определяться одними и теми же основными факторами, тогда между этими изменениями существует хорошая корреляция. Таким фактором может служить, например, подвижность дислокаций. Действительно, в NaCl:Ca имеется хорошее согласие между изменениями предела текучести, микротвердости и подвижности дислокаций [3,4]. Довольно неожиданным является тот факт, что в некоторых случаях (деформирование при 400 °C) поведение микротвердости лучше коррелирует с поведением предела текучести, чем деформирующего напряжения при  $\epsilon \sim 10\%$ .

### Список литературы

- [1] Chin G.I., van Uitert L.G., Green M.L., Zydsik G. *Scr. Metal.* **6**, 6, 475 (1972).
- [2] Боярская Ю.С., Житару Р.П., Кац М.С., Линте М.А., Шутова С.С. *ФХОМ*, **6**, 75 (1981).
- [3] Boyarskaya Yu.S., Zhitaru R.P., Linte M.A. *Cryst. Res. Techn.* **19**, 1, 101 (1984).
- [4] Боярская Ю.С., Грабко Л.З., Кац М.С. *Физика процессов микроиндентирования*. Кишинев (1986). С. 294.
- [5] Васаускас С.С. В кн.: *Исследования в области измерения твердости*. М.-Л. (1967). С. 33.
- [6] Боярская Ю.С., Житару Р.П., Палистрант Н.А. *Письма в ЖТФ* **19**, 14, 60 (1993).
- [7] Андреев Г.А., Климов В.А. *ФТТ* **22**, 11, 3481 (1980).
- [8] Боярская Ю.С., Житару Р.П., Палистрант Н.А. *ФТТ* **37**, 2, 382 (1995).

*Физика твердого тела, том 38, № 3, 1996*  
*Solid State Physics, vol. 38, N 3, 1996*

## ЭФФЕКТ РАЗУПРОЧНЕНИЯ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ФАЗ

© *Е.И.Рогачева*

Харьковский государственный политехнический университет,  
310000 Харьков, Украина  
(Поступило в Редакцию 20 июня 1995 г.  
В окончательной редакции 25 октября 1995 г.)

Хорошо известен эффект упрочнения в твердых растворах, наблюдаемый при введении примесей в металлические и полупроводниковые кристаллы и сопровождаемый увеличением таких механических характеристик, как предел текучести, микротвердость и т.д. С точки зрения дислокационных теорий основной причиной упрочнения является другое взаимодействие дислокаций с примесными атомами (ПА), приводящее к торможению либо уменьшению скорости движения дислокаций [1,2]. Наблюдаемые случаи разупрочнения некоторых полупроводниковых кристаллов (Ge, Si, соединений типа  $A^3B^5$ ) при введении в них малых количеств (до  $\sim 0.1$  at.%) электрически активных ПА

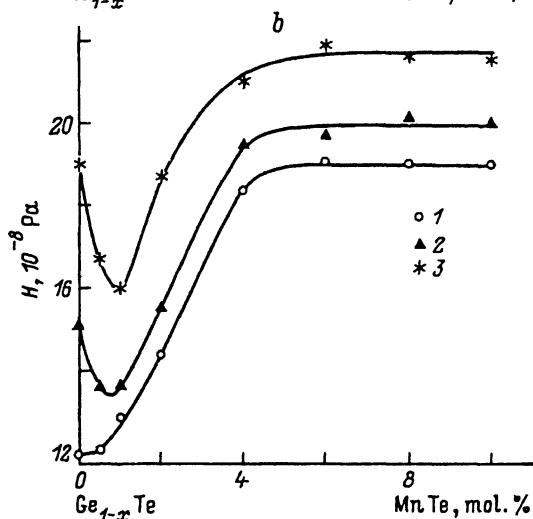
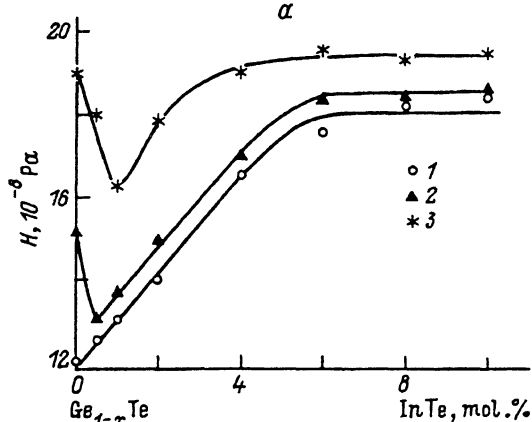
связывались с доминирующим вкладом электронного фактора (изменение положения уровня Ферми при легировании, взаимодействие заряженных дислокаций с ионами примеси и т.д.), приводящего к снижению барьеров Пайерлса, увеличению вероятности двойных перегибов и соответственно увеличению подвижности дислокаций [1-4]. Термодинамически равновесное отклонение от стехиометрии, имеющее место в любом полупроводниковом соединении при  $T \neq 0$ , приводит к появлению в нем дефектов нестехиометрии (ДН). Наличие последних может определить еще один механизм разупрочнения, обусловленный компенсирующим действием примесных и собственных дефектов в поле движения дислокаций. Цель настоящей работы — подтверждение возможности реализации указанного механизма разупрочнения.

В качестве модельного объекта выбрано полупроводниковое соединение  $\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ , обладающее широкой областью гомогенности, расположенной со стороны избытка Te относительно стехиометрического состава (при  $T = 520 \text{ K}$   $x = 0.008-0.036$ ). Основным типом ДН являются катионные вакансии, концентрация которых определяется параметром  $x$  [5]. В задачу работы входило исследование зависимости микротвердости  $H$  от содержания In (донорная примесь) и Mn (нейтральная примесь), вводимых путем катионного замещения в  $\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$  со значениями  $x$ , равными 0.008, 0.024 и 0.032. Величину  $H$  измеряли на поликристаллических образцах, полученных путем сплавления высококистрых элементов в откаченных до  $10^{-3}$  Pa кварцевых ампулах и отожженных при 820 K в течение 200 h. Микротвердость  $H$  каждого образца определяли при нагрузке 0.49 N путем статистического усреднения результатов измерения 50 отпечатков с точностью не менее 2%.

Из рисунка видно, что при  $x = 0.024$  и  $0.032$  имеет место отчетливо выраженный эффект разупрочнения кристалла: введение примесей до 0.5-10 mol.% приводит к падению  $H$  на 10-15%. При дальнейшем увеличении содержания легирующего компонента примеси оказывают упрочняющее действие, характерное для большинства твердых растворов. При введении примесей в  $\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$  с минимальной концентрацией ДН ( $x = 0.008$ ) эффект разупрочнения отсутствует, но до  $\sim 0.5$  mol.% примеси  $H$  не изменяется.

Тот факт, что характер изменения  $H$  практически одинаков для электрически активной и нейтральной примесей, свидетельствует о том, что роль электронной подсистемы в наблюдаемом эффекте разупрочнения незначительна и основной вклад вносит упругое взаимодействие дислокаций, ПА и ДН. Энергия упругого взаимодействия дислокации с ПА пропорциональна фактору размерного несоответствия  $u_0 = (r - r_0)/r_0$ , где  $r_0$  и  $r$  — кристаллохимические радиусы атомов матрицы и легирующего элемента [1,2]. Замещение атомов Ge атомами In и Mn, имеющими больший радиус, чем Ge (ионные радиусы  $\text{Ge}^{2+}$ ,  $\text{In}^{+3}$  и  $\text{Mn}^{+2}$  равны соответственно 0.65, 0.91 и 0.9 Å [6]), приводит к расширению решетки и появлению напряжений сжатия вблизи ПА. Катионные вакансии вызывают сжатие решетки  $\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$  и увеличение  $H$  [5,7]; проведенная нами оценка радиуса вакансии ( $r_v = 0.4 \text{ Å}$ ) [7] показывает, что вблизи вакансии появляются напряжения растяжения.

Из полученных данных следует, что, хотя и вакансии, и ПА являются местами закрепления дислокаций, их одновременное присутствие



Зависимость микротвердости  $\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$  от содержания InTe (a) и MnTe (b).  
 $x$ : 1 — 0.008, 2 — 0.024, 3 — 0.032.

вызывает увеличение подвижности дислокаций. Маловероятно, что наблюдаемый эффект связан с уменьшением общего числа стопоров за счет частичного заполнения вакансий атомами примеси, которое имеет место, поскольку добавки InTe и MnTe, вводимые в нестехиометрический  $\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ , являются стехиометрическими. Относительная доля ПА, заполняющих вакансии, слишком мала (не более 1–2%), чтобы такой механизм был ответственным за разупрочнение кристалла. Можно предположить, что разупрочнение является результатом частичной компенсации дальнедействующих упругих полей противоположного знака, создаваемых ПА и вакансиями, приводящей к увеличению скорости движения дислокаций и падению  $H$ . Поскольку фактор размерного несоответствия в случае In и Mn практически одинаков, скорости изменения  $H$  отличаются незначительно. Определенную роль в реализации данного эффекта должен играть характер деформации, вызываемой ПА и ДН. Если оба типа дефектов вызывают деформацию одного знака, разупрочнение, очевидно, наблюдаться не будет. Тот

факт, что эффект разупрочнения в  $\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$ , имеющем высокую концентрацию ДН (катионных вакансий), не имеет места при замещении Sn катионами с меньшими, чем у Sn, ионными радиусами [8], является весомым аргументом в пользу предлагаемого механизма.

Обнаруженный эффект имеет, по-видимому, общий характер, наиболее отчетливо проявляясь в соединениях с высокой концентрацией ДН.

### Список литературы

- [1] Судзуки Т., Есианага Х., Такеути С. Динамика дислокаций и пластичность. М. (1989). 294 с.
- [2] Хаазен П. Физическое металловедение. М. (1987). Т. 3. С. 187-254.
- [3] Patel J.R., Claudhuri A.R. Phys. Rev. **143**, 2, 601 (1966).
- [4] Вальковская М.И., Пушкаш Б.М., Марончук Э.Е. Пластичность и хрупкость полупроводниковых материалов при испытаниях на микротвердость. Кишинев (1984). 107 с.
- [5] Коржуев М.А. Теллурид германия и его физические свойства. М. (1986). 103 с.
- [6] Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М. (1971). 400 с.
- [7] Рогачева Е.И., Горне Г.В., Весене Т.Б. Изв. АН СССР. Неорган. материалы. **21**, 6, 925 (1985).
- [8] Рогачева Е.И. Изв. АН СССР. Неорган. материалы. **25**, 5, 754 (1989).