

Министерство просвещения УССР
Киевский государственный педагогический институт
им. А. М. Горького

С. К. ПЕТРУСЕНКО

На правах рукописи

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА
ОСНОВЕ $CdGeP_2$

/01.049 - физика полупроводников
и диэлектриков/

/Диссертация написана на русском языке/

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук.

Киев - 1972

НБ НПУ
імені М.П. Драгоманова



100313651

Работа выполнена в Киевском государственном педагогическом институте им. А. М. Горького.

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор Н. А. ГОРЮНОВА ,
кандидат физико-математических наук, доцент А. В. ВОЙЦЕХОВСКИЙ.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
профессор Е. Г. МИСЕЛСЬ,
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник М. В. КУРИК.

Ведущее предприятие -

Киевский политехнический институт им. С. Лаво.

Автореферат разослан " 7 " июля 1972 г.

Защита состоится " " " 1972 г.

на заседании Ученого совета физико-математического факультета
Киевского государственного педагогического института
им. А. М. Горького /252030, Киев-30, ул. Пирогова, 9/.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА

/И. И. ТЫЧИНА/

Прогресс в современной технике в значительной степени определяется успехами в изыскании новых материалов и изучении их свойств. Совершенствование приборостроения, вычислительной техники, средств управления, автоматизации и связи невозможно без дальнейшего поиска новых полупроводниковых материалов. Одно из направлений, в котором развиваются эти поиски, — усложнение структуры полупроводников.

В настоящее время в Советском Союзе и за рубежом уделяется большое внимание тройным алмазоподобным полупроводникам типа $A^2B^4C_2^5$. Систематическое исследование физико-химических и физических свойств соединений этого класса стало возможным после получения их в виде монокристаллов в лаборатории физико-химических свойств полупроводников в Ленинградском физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе АН СССР под руководством проф. Н. А. Горюновой. Были установлены общие условия образования сложных полупроводниковых фаз и показана перспективность их практического применения.

Первоначальные исследования различных физических свойств соединений типа $A^2B^4C_2^5$ показали, что по ряду параметров они не уступают, а часто и превосходят ставшие уже классическими атомарные полупроводники и соединения A^3B^5 . Исследованные свойства тройных соединений позволяют утверждать, что уже в ближайшее время эти вещества могут найти применение при создании диодов и транзисторов, переключающих устройств, солнечных батарей, лазеров.

В результате теоретических исследований сформулированы основные закономерности изменения физических свойств полупроводников в зависимости от их химического состава. Однако, при

переходе от одного полупроводникового соединения к другому изменение ряда физических свойств имеет дискретный характер. В связи с необходимостью получения материалов с большими диапазонами плавно изменяющихся свойств привлекают внимание широко распространенные в группе алмазоподобных полупроводников твердые растворы. Использование твердых растворов дает возможность получать материалы с изменяющимися в широких пределах параметрами. При этом можно выбрать наиболее оптимальные, в каждом конкретном случае, свойства полупроводникового вещества.

Хотя к настоящему времени имеется большое количество работ, посвященных изучению свойств тройных соединений типа $A^2B^4C_2^5$, ряд вопросов остается пока невыясненным, по крайней мере в экспериментальном отношении. Имеется недостаточно данных о возможности образования твердых растворов на основе тройных соединений и исследовании их физических свойств, хотя исходные компоненты таких растворов обладают весьма перспективными свойствами и могут быть использованы при создании новых материалов. Представляет интерес изучение влияния кристаллической структуры полупроводника на его энергетический спектр, так как имеющиеся в литературе данные по этому вопросу противоречивы.

Большое значение приобретают исследования твердых растворов на основе некоторых тройных соединений в связи с возможностью существования их в стеклообразном состоянии, так как стеклообразные полупроводниковые материалы обладают рядом преимуществ по сравнению с кристаллическими. Во-первых, их отличают более высокая химическая и радиационная стойкос-

ти, чем у кристаллов, во-вторых, электрические свойства стекол слабо зависят от вида и количества примесей. Это позволяет предположить, что в ряде случаев применение стеклообразных полупроводников окажется более выгодным, чем кристаллических материалов.

Из вышеизложенного вытекает актуальность и перспективность исследования твердых растворов на основе тройных соединений.

Целью работы было разработка методов получения твердых растворов на основе $CdGeP_2$, исследование физико-химических свойств полученных материалов для установления области гомогенности и возможных структурных модификаций, изучение физических свойств в зависимости от состава твердого раствора и степени его упорядочения. На основании проведенных физических исследований предполагалось определить возможности практического применения полученных материалов.

Выбор тройных соединений $CdGeP_2$, $CdGeAs_2$ и $CdSiP_2$ в качестве исходных определялся тем, что они достаточно хорошо изучены и обладают рядом примечательных свойств делающих их весьма перспективными материалами. Так, например, $CdGeP_2$ и $CdGeAs_2$ были получены в структурах калькопирита, сфалерита, стекла. Наличие двойного лучепреломления делает эти соединения перспективными материалами для нелинейной оптики. Стеклообразные $CdGeP_2$ и $CdGeAs_2$ обладают большой прозрачностью и могут служить фильтрами в ИК-области спектра. Соединение $CdSiP_2$ имеет высокую фоточувствительность.

Диссертация состоит из введения, четырех глав и выводов.

Первая глава представляет собой обзор литературы. В ней излагаются сведения о физических свойствах исходных тройных

соединений, а также методы их получения в структурах халькопирита, сфалерита и стекла. Обсуждается применимость зонной теории к стеклообразным полупроводникам. Приводятся свойства твердых растворов, полученных на основе соединений типа $A^2B^4C_2^6$. Показана ограниченность данных по исследованию физических свойств твердых растворов на основе тройных соединений и обоснована необходимость проведения исследования в этом направлении.

Во второй главе изложены экспериментальные данные по получению кристаллических и стеклообразных сплавов $CdGe(P_xAs_{1-x})_2$, $CdGe_xSi_{1-x}P_2$ и исследованию их физико-химических свойств.

Синтез сплавов обеих систем осуществлялся путем сплавления стехиометрических количеств исходных элементов в вакуированных кварцевых ампулах двухтемпературным методом, который давал возможность регулировать давление паров в ампуле.

Монокристаллические образцы сплавов $CdGe(P_xAs_{1-x})_2$ получены методом Бриджмена. Методом газотранспортных реакций с использованием в качестве транспортера хлора получены монокристаллы сплавов $CdGe_xSi_{1-x}P_2$ с различным составом.

Стеклообразные образцы твердых растворов $CdGe(P_xAs_{1-x})_2$ во всем интервале концентраций и $CdGe_xSi_{1-x}P_2$ с концентрациями $x = 0,7 - 1,0$ получены при закалке стехиометрического расплава в тонкостенных кварцевых ампулах.

На основе исследования физико-химических свойств полученных сплавов /рентгеноструктурный и микроструктурный анализ, измерение микротвердости, термический анализ / показано, что все сплавы кристаллизуются в структуре халькопирита. Зависимость постоянной решетки от состава сплавов $CdGe(P_xAs_{1-x})_2$

описывается законом Вегарда. Кривая зависимости микротвердости от состава имеет максимум, сдвинутый в сторону более твердого компонента, что характерно для большинства твердых растворов замещения.

Важными представлялись исследования, связанные с получением и идентификацией впервые полученных твердых растворов в системе $Cd-Ge-Si-P$. Синтезированные сплавы $CdGe_xSi_{1-x}P_2$ с составом $x = 0,7 - 1,0$ подвергались микроструктурному анализу. Исследование микрошлифов подтвердило однофазность сплавов в указанных пределах концентраций. С увеличением содержания $CdSiP_2$ микроструктурный и рентгенофазный анализы обнаруживают в сплавах включения второй фазы. Результаты термографического анализа подтверждают образование однородных твердых растворов с составами $x = 0,7 - 1,0$.

В третьей главе приведены результаты экспериментальных исследований оптических свойств полученных твердых растворов.

Оба исходных соединения твердых растворов $CdGe(P_xAs_{1-x})_2$ по теоретическим расчетам имеют сходную зонную структуру, что должно определять плавное изменение свойств сплавов в зависимости от состава. Ширина запрещенной зоны для $CdGeAs_2$ и $CdGeP_2$ имеет значения 0,58 эв и 1,73 эв, соответственно. Значения ширины запрещенной зоны для твердых растворов определялись из спектральной зависимости коэффициента поглощения в области края собственного поглощения. Зависимость оптической ширины запрещенной зоны от состава близка к линейной. Небольшое отклонение в сторону меньших энергий возможно связано с образованием "хвостов" плотности состояний вследствие раупорядочения в твердых растворах. Сопоставление спектров отражения

исходных соединений и твердых растворов в области полосы фундаментального поглощения показало, что спектры твердых растворов подобны между собой и сходны со спектрами исходных соединений. Соответствующие максимумы отражения закономерно смещаются в область меньших энергий с увеличением в сплаве концентрации $CdGeAs_2$.

На основе сопоставления спектров отражения и близкой к линейной зависимости ширины запрещенной зоны от состава делается вывод о сходстве зонных структур сплавов и исходных соединений твердых растворов $CdGe(P_xAs_{1-x})_2$.

Проведено сравнение спектров отражения для сплавов в различных структурных модификациях с одинаковым химическим составом. Спектры отражения аморфных сплавов имеют менее выраженную структуру, однако соответствующие максимумы наблюдаются как в спектрах кристаллических, так и стеклообразных сплавов. Сходство спектров отражения для сплавов в различных структурных модификациях с одинаковым химическим составом свидетельствует о сходстве зонных структур этих сплавов, а размытие и некоторое смещение максимумов в сторону меньших энергий является результатом размытия краев зон с увеличением степени разупорядочения сплавов.

Анализ формы края поглощения монокристаллов твердых растворов $CdGe_xSi_{1-x}P_2$ с составом $x=0-0,3$, полученных газотранспортным методом, показал, что спектральное распределение коэффициентов поглощения твердых растворов, так же как соединения $CdSiP_2$, может быть объяснено на основе теории непрямых переходов. Ширина запрещенной зоны сплавов монотонно уменьшается с увеличением концентрации $CdGeP_2$.

Проведенное исследование края поглощения стеклообразных сплавов обеих систем показало, что изменение коэффициента поглощения от энергии фотонов в области края собственного поглощения удовлетворительно описывается экспоненциальной зависимостью. Для стекол системы $Cd-Ge-P-As$ положение края собственного поглощения, определенное как энергия фотонов, соответствующая коэффициенту поглощения $\alpha = 100 \text{ см}^{-1}$, изменяется в пределах $0,77 - 0,90 \text{ эв}$ с изменением состава сплавов.

Все стеклообразные сплавы имеют большой процент пропускания $\sim 50 \%$ и довольно крутой край поглощения. Это дает возможность предположить, что они могут найти применение в качестве фильтров в ИК-области спектра.

Спектры поглощения в инфракрасной области характеризуют взаимодействие излучения с фононами. Исследование спектров поглощения кристаллических твердых растворов в инфракрасной области спектра показало, что в них наблюдаются полосы поглощения, характерные для исходных тройных соединений. Так, в спектре поглощения твердых растворов $CdGe(P_xAs_{1-x})_2$ наблюдаются широкие полосы двухфононного поглощения в области $500 - 600 \text{ см}^{-1}$ /полоса, характерная для $CdGeAs_2$ / и $700 - 800 \text{ см}^{-1}$ /полоса, характерная для $CdGeP_2$ /. При этом интенсивность поглощения в полосах спектров твердых растворов, соответствующих полосам поглощения исходных соединений, зависит от их концентрации в сплаве.

Полоса поглощения в спектре $CdSiP_2$, подобная по форме и интенсивности полосам двухфононного поглощения $CdGeP_2$ и $CdGeAs_2$, лежит в области $800 - 900 \text{ см}^{-1}$. Мы интерпретировали ее как комбинацию продольных и поперечных оптических

фононов.

В четвертой главе изложены результаты исследования электрических свойств стекол на основе $CdGeP_2$ с целью выяснения возможных практических применений и создания приборов на основе этих стекол.

Для стеклообразных твердых растворов $CdGe(P_xAs_{1-x})_2$ исследовалась температурная зависимость удельного сопротивления в широком интервале температур /77 - 800/°К. В исследуемом температурном интервале кривая зависимости $\lg \rho \left(\frac{1}{T} \right)$ состоит из трех участков. При повышении температуры от 77°К до температуры кристаллизации изменение $\lg \rho$ имеет линейный, обратимый участок. Начиная с некоторой температуры, наблюдается резкое необратимое уменьшение $\lg \rho$, которое можно связать с началом кристаллизации. Кристаллизация сплавов начинается при достижении удельного сопротивления / 1 - 10 / ом.см для сплавов различных составов. После кристаллизации при понижении температуры особенности изменения удельного сопротивления и величина его характерны для кристаллического вещества.

Из температурной зависимости $\lg \rho$ вычислена термическая ширина запрещенной зоны сплавов $CdGe(P_xAs_{1-x})_2$. При увеличении содержания $CdGeP_2$ в сплавах от 0 до 100% $\Delta E_{терм}$ изменяется линейно от 1,0 до 1,22 эв при 300°К.

Обращает на себя внимание большой диапазон изменения сопротивления на линейном участке зависимости $\lg \rho \left(\frac{1}{T} \right)$. Проведенное сравнение температурной чувствительности исследуемых материалов с материалами промышленных термисторов, а также большой диапазон температур, в котором наблюдается линейность полулогарифмической характеристики /100 - 600/°К, позволяет

предположить, что полученные нами материалы могут послужить основой для создания термисторов.

На основе стеклообразных сплавов $CdGe(P_xAs_{1-x})_2$ изготовлены переключатели, которые представляют собой структуру металл - стекло - металл с толщиной слоя стекла порядка 100 мкм. Площадь верхнего электрода составляла 1 - 2 мм². Нижний электрод был изготовлен в виде массивного медного блока для осуществления хорошего теплоотвода. На блок с помощью олова напаивался элемент.

На статических вольт-амперных характеристиках /ВАХ/ элементов, полученных на основе всех исследованных сплавов, наблюдался участок отрицательного сопротивления. Отсюда был сделан вывод о существовании переключающих свойств у данных материалов. Динамические ВАХ оказались также характерными для переключателей и симметричными относительно приложенного напряжения. Сконструированные элементы надежно выдерживали более 10⁷ переключений без заметного изменения параметров.

Основные электрические характеристики переключателей в зависимости от состава твердых растворов $CdGe(P_xAs_{1-x})_2$ приведены в таблице.

Состав /х/ Характеристики	0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
$U_{перекл.}$ / в /	100	160	220	350	700	900
$I_{перекл.}$ / ма /	0,2	0,35	0,3	0,2	0,1	0,1
$P_{перекл.}$ /мвт/	20	56	66	70	70	90
$T_{плав.}$ /°к /	940	943	978	1003	1023	1053
$U_{ост.}$ / в /	20	20	40	60	90	90

Как видно из таблицы, пороговое напряжение и мощность переключения возрастают по мере увеличения концентрации более тугоплавкого компонента $CdGeP_2$ в сплаве. Меняя химический состав сплава, можно изменять порог переключения в 9 раз.

Сопоставляя значения мощности переключения и температур плавления, можно отметить корреляцию между ними: чем выше температура плавления, тем большая мощность необходима для переключения элемента. Это, возможно, связано с тепловым механизмом переключения тетраэдрических стекол, который, судя по большинству литературных данных, имеет место при переключении элементов на основе стеклообразных халькогенидов. Подтверждением теплового механизма переключения может служить наблюдаемое уменьшение времени задержки, предшествующей переключению, при уменьшении сопротивления в цепи переключателя, а также температурная зависимость напряжения переключения.

Исследования влияния жесткого γ -излучения на свойства переключателей показали, что они устойчивы к высоким дозам радиации. Исследования проводились на установке с использованием источника γ -излучения Co^{60} . Облучение проводилось в течение 6-ти часов, суммарная доза радиации изменялась от 10^4 до 10^8 рентген.

Изменение сопротивления исследуемых образцов непосредственно после облучения дозой 10^7 рентген составляло примерно 10%. Со временем оно растет, приближаясь к сопротивлению необлученного образца.

Заметного изменения вольт - амперных характеристик элементов при облучении дозами γ -излучения до 10^8 рентген обнаружить не удалось.

Основные результаты работы можно сформулировать в виде следующих выводов:

1. Впервые получены твердые растворы в системе $Cd-Ge-Si-P$ по псевдобинарному разрезу $CdGe_xSi_{1-x}P_2$. Твердые растворы с составом $x = 0,7 - 1,0$ получены в виде стекол и поликристаллов. Методом газотранспортных реакций получены монокристаллы с составом $x = 0 - 0,3$.

2. На основе рентгеноструктурных, микроструктурных, термографических исследований установлена область гомогенности твердых растворов $CdGe_xSi_{1-x}P_2$. Образование гомогенных твердых растворов подтверждается исследованием физических свойств /зависимость ширины запрещенной зоны от состава, исследование ИК-спектров/.

3. Твердые растворы $CdGe(P_xAs_{1-x})_2$ во всем интервале концентраций получены в различных структурных модификациях /монокристалл, поликристалл, стекло/. Монокристаллы получены методом Бриджмена, стекло - вакуумной расплава.

4. На основе исследования края собственного поглощения твердых растворов $CdGe(P_xAs_{1-x})_2$ показано, что зависимость ширины запрещенной зоны от состава близка к линейной.

5. Сравнение спектров отражения в области фундаментального поглощения и близкая к линейной зависимость ширины запрещенной зоны от состава позволяет сделать вывод о том, что энергетическая структура исходных соединений $CdGeP_2$, $CdGeAs_2$ и сплавов на их основе подобна.

6. Сопоставление спектров отражения сплавов одинакового состава в различных структурных модификациях /монокристалл, поликристалл, стекло/ показало их качественное сходство в об-

ласти полосы фундаментального поглощения, что свидетельствует о сходстве зонных структур. С увеличением степени разупорядочения максимумы в спектрах отражения размываются и смещаются в сторону меньших энергий, что, по-видимому, связано с размыванием краев зон.

7. Из исследования спектров поглощения в ИК-области найдена зависимость интенсивности поглощения в полосах поглощения, характерных для исходных тройных соединений, от их концентрации в сплавах. Предложена интерпретация некоторых полос поглощения.

8. Исследования показали, что стеклообразные сплавы $CdGe(P_xAs_{1-x})_2$ в широкой области ИК-спектра имеют прозрачность $\sim 50\%$ и довольно крутой край поглощения, и, следовательно, могут найти применение в качестве фильтров для ИК-оптики.

9. На основе температурных исследований удельного сопротивления сделан вывод о высокой термической чувствительности стеклообразных сплавов $CdGe(P_xAs_{1-x})_2$ в температурном интервале $200^\circ - 600^\circ K$ удельное сопротивление изменяется в пределах 7-ми порядков $\%$. Сравнение полученных нами характеристик с характеристиками промышленных термисторов свидетельствует о том, что исследованные сплавы могут послужить основой для создания термисторов.

10. Для ВАХ стеклообразных сплавов $CdGe(P_xAs_{1-x})_2$ характерен участок отрицательного дифференциального сопротивления. Это позволило создать на основе стеклообразных сплавов переключающие элементы. Показана возможность плавного изменения их параметров путем изменения состава твердого раствора.

11. Результаты исследования переключателей / корреляция между мощностью переключения и температурой плавления сплавов, зависимость времени задержки переключения от мощности переключающего импульса, температурная зависимость порога переключения, частотная зависимость вольт-амперных характеристик / свидетельствуют в пользу теплового механизма переключения элементов на основе стеклообразных твердых растворов $CdGe(P_xAs_{1-x})_2$.

12. Показано, что стеклообразные сплавы $CdGe(P_xAs_{1-x})_2$ обладают высокой радиационной стойкостью по отношению к γ -излучению. Переключатели не меняют своих характеристик при облучении дозой γ -излучения не менее 10^8 рентген.

Основные результаты исследований докладывались на Всесоюзном совещании "Физико-химические и физические свойства полупроводников типа $A^2B^4C_6^5$ и $A^2B^3C_4^6$ " /Кишинев, 1971 г./, на IV Всесоюзной конференции по химической связи в полупроводниках и полуметаллах /Минск, 1971 г./, на отчетно-научных конференциях кафедр КПИ им. А.М.Горького /1969-1972 гг./, на научных семинарах отраслевой лаборатории физики полупроводников КПИ им. А.М.Горького и опубликованы в работах:

1. А.В. Войцеховский, С.К.Петрусенко "Физико-химические свойства твердых растворов на основе $CdGeP_2$ ", Известия АН СССР, серия Неорганические материалы, т.8, 4, 768, 1972 г.

2. В.А. Ицук, С.К.Петрусенко "Электрические свойства стеклообразных твердых растворов $CdGe(P_xAs_{1-x})_2$ ", ИФ 72.4, стр. 1-16, Издание Института физики АН УССР, Киев, 1972.

3. Н.С.Болтовец, А.В.Войцеховский, С.К.Петрусенко "О вли-

янии γ -излучения на переключатели на основе стекол системы $Cd-Ge-P-As$ ", Электронная техника, серия Радиотехника, 1972 г. / в печати /

4. А. В. Войцеховский, С. К. Петрусенко "Спектры поглощения твердых растворов $CdGe(P_xAs_{1-x})_2$ ", Материалы Всесоюзного совещания "Физико - химические и физическое свойства полупроводников типа $A^2B^4C_2^5$ и $A^2B^3C_2^6$ ", Кишинев, 1972 г. / в печати /

5. А. В. Войцеховский, С. К. Петрусенко "Физико - химическое взаимодействие в системе $CdGeP_2-CdSiP_2$ ". Третий Всесоюзный симпозиум по сложным полупроводникам, Тезисы докладов, Издательство АН СССР, Москва, 1969 г., стр. 41.

6. А. В. Войцеховский, С. К. Петрусенко, В. Е. Шаренко "Оптические спектры отражения сплавов $CdGe(P_xAs_{1-x})_2$ в кристаллическом и аморфном состояниях "; 4-я Всесоюзная конференция по химической связи в полупроводниках и полуметаллах. Тезисы докладов. Изд-во "Наука и техника", 1970 г., Минск, стр. 66.

7. А. В. Войцеховский, С. К. Петрусенко "Спектры поглощения твердых растворов $CdGe_xSi_{1-x}P_2$ в области края собственного поглощения ", Всесоюзная конференция по электрическим и оптическим свойствам кристаллов типа A^3B^5 и сложных соединений типа $A^2B^4C_2^5$. Тезисы докладов. Изд. "Илим", Ашхабад, 1971 г., стр. 85.

8. А. В. Войцеховский, С. К. Петрусенко "Инфракрасные спект-

ры твердых растворов на основе $CdGeP_2$ ". Тезисы докладов. Третье Всесоюзное совещание по фосфатам. Изд-во "Зинатне", Рига, 1971 г., стр. 116.

БФ 33067. Изд. 1. 72г. Объем 1 печ. лист. Формат 60x84 1/16.

Тираж 200 экз. Зак. 3242.

Киевская книжная типография №5, Киев, Репина, 4.