

Д 75

404/—

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ УССР  
КИЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ  
ИНСТИТУТ им. А.М. ГОРЬКОГО

На правах рукописи

В. П. ДРОБЯЗКО

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ  
СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  
АРСЕНИДА ИНДИЯ С СОЕДИНЕНИЯМИ ТИПА  $A^{II}B^{VI}$   
/049 - физика полупроводников и диэлектриков/

А в т о р е ф е р а т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

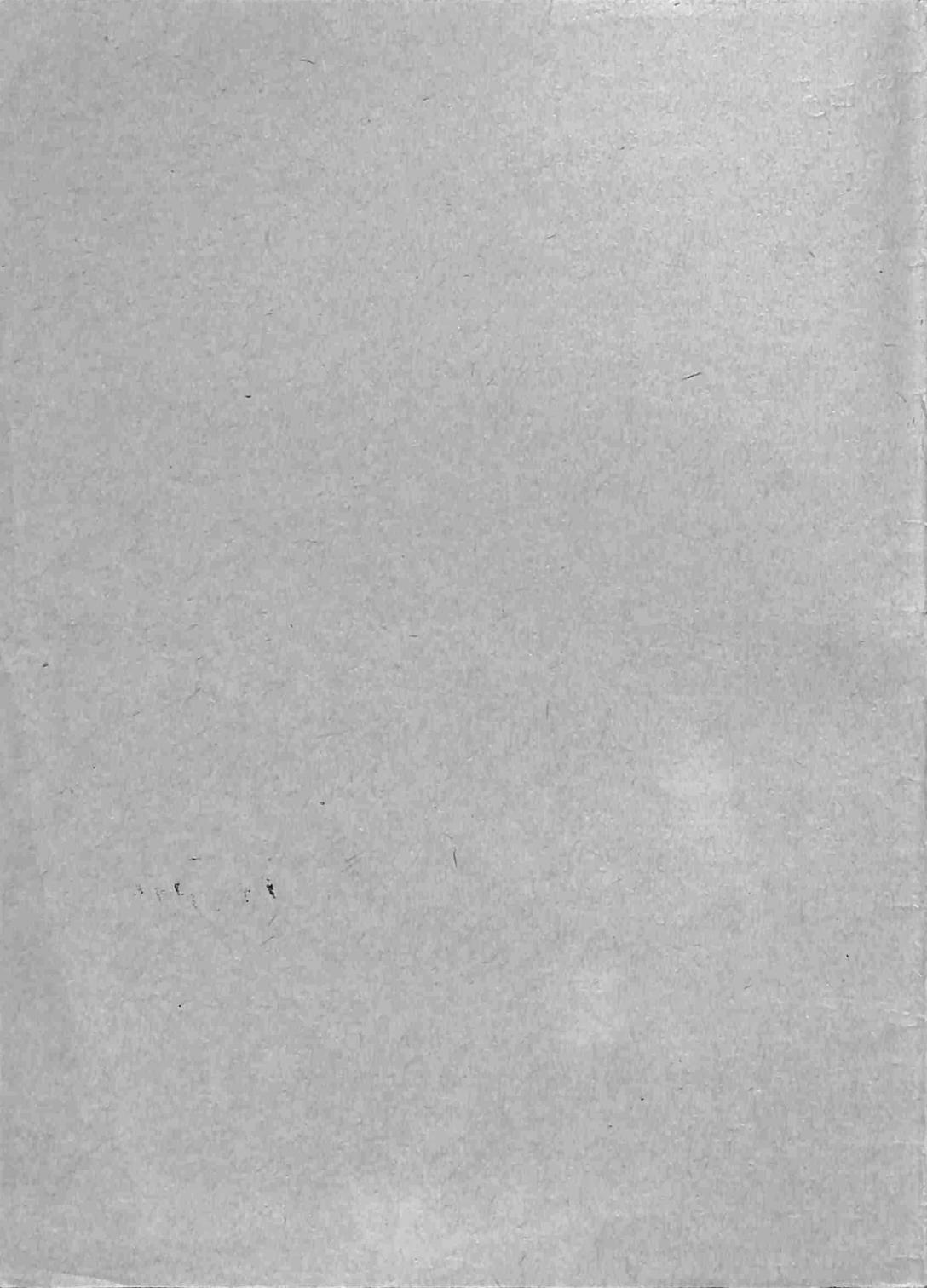
Киев - 1988

НБ НПУ

імені М.П. Драгоманова



100313021



МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ УССР

КИЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
имени А.М. ГОРЬКОГО

53  
ДРО

На правах рукописи

В.П. ДРОБЯЗКО

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ  
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ АРСЕНИДА ИНДИЯ С СОЕДИНЕНИЯМИ ТИПА  $A^{II}B^{VI}$   
/049 - физика полупроводников и диэлектриков/

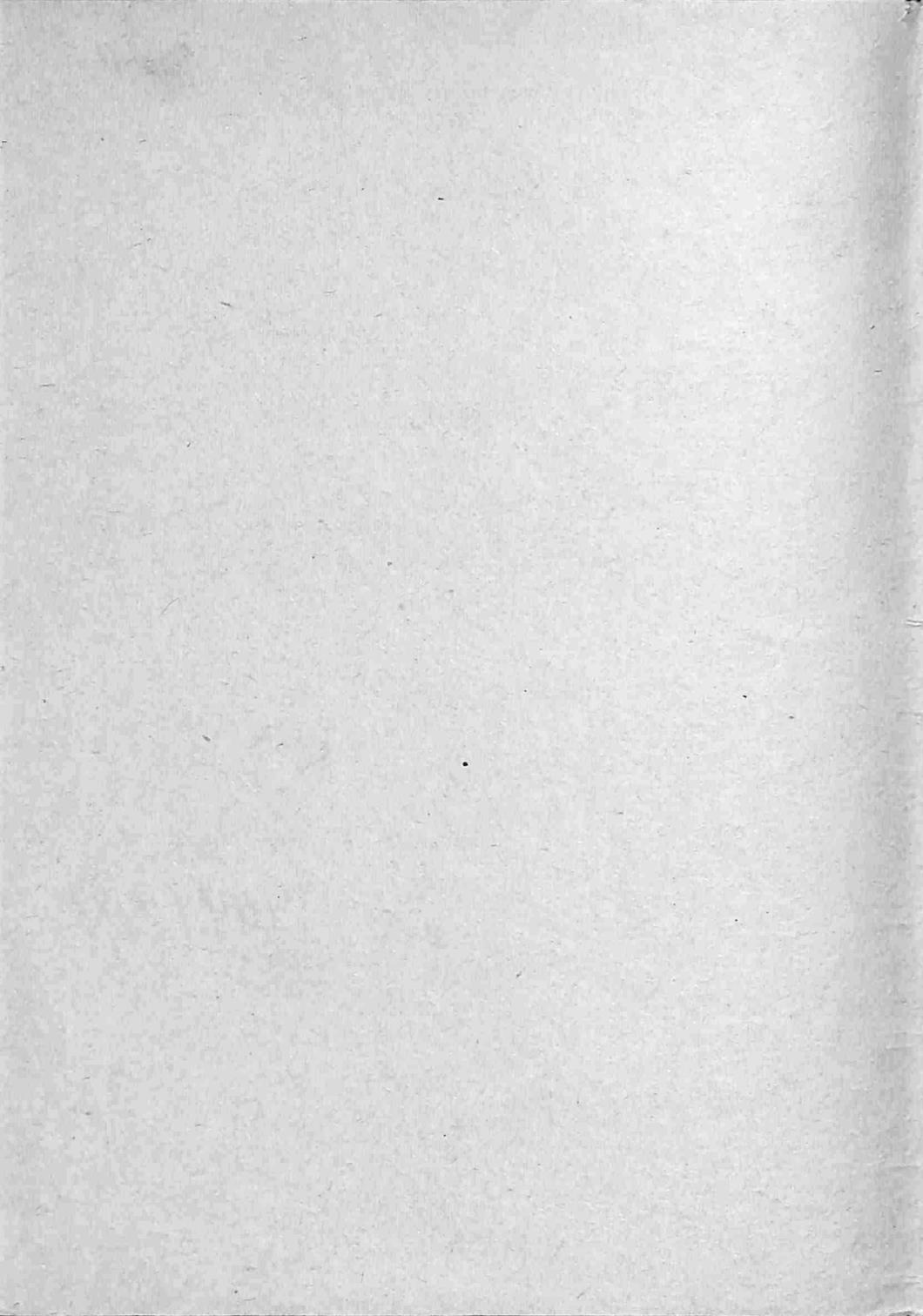
Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

404 (рук)

Ученый  
библиотечный  
Институт  
БИБЛИОТЕКА

76

Киев - 1968



Работа выполнена на кафедре физики Киевского государственного педагогического института им. А.М.Горького

Научные руководители :

доктор химических наук профессор Н.А.Горюнова  
кандидат технических наук доцент В.К.Митурев

Официальные оппоненты :

доктор физико-математических наук профессор Н.П.Калабухов  
кандидат физико-математических наук доцент И.И.Бурдиян

Внешняя рецензия - Кишиневский политехнический институт  
им. Сергея Лазо

Автореферат разослан " \_\_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 1968 г.

Защита диссертации состоится " \_\_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 1969 г.  
на заседании Ученого Совета физико-математического факультета  
Киевского государственного педагогического института  
им. А.М.Горького .

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения , интересующихся темой диссертации , принять участие в заседании Ученого Совета или прислать отзывы по адресу : УССР , г. Киев - 30 , бульвар ШЕВЧЕНКО, 22/24 . Ученому секретарю Совета .

Ученый секретарь Совета .



С расширением области применения полупроводниковых приборов растет потребность в новых полупроводниковых материалах. Получение и исследование новых полупроводниковых материалов может привести как к усовершенствованию имеющихся приборов, так и к созданию качественно новых. Изучив основные физические свойства соединений типа  $A^{III}B^V$  и  $A^{II}B^{VI}$ , исследователи пришли к мысли о необходимости изучения изовалентных твердых растворов замещения на основе каждого из типов, ожидая при этом монотонного изменения свойств сплавов с составом в пределах свойств исходных компонентов, при условии, что энергетический спектр исходных соединений близок. Свойства изовалентных твердых растворов соединений такого типа исследованы на большом количестве систем и кристаллы растворов этого типа нашли практическое применение в тех же областях, что и исходные компоненты системы / излучающие и туннельные диоды, фотосопротивления и фото-диоды и т.д. /.

В последнее время началось изучение гетеровалентных твердых растворов замещения на основе соединений типа  $A^{III}B^V$  и  $A^{II}B^{VI}$ . Исследования показали, что физические явления в гетеровалентных твердых растворах непосредственно зависят от химической природы исходных элементов и механизма образования твердого раствора. Отличительной чертой твердых растворов гетеровалентного замещения является то, что атомы-заместители ведут себя в решетке основного вещества как электрически активные примеси. Это в первую очередь приводит к легированию основного вещества, а с увеличением содержания другого партнера в сплаве — к изменению параметров кристаллической и энергетической структуры, что обуславливает изменение

физических свойств сплавов .

В этой работе была поставлена задача получения твердых растворов арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$ , выяснения их областей гомогенности и исследования их физических свойств .

К началу этого исследования только в трех системах твердых растворов арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  /  $InAs - CdTe$  ,  $InAs - ZnTe$  и  $InAs - HgTe$  / было показано наличие широких областей гомогенности . Существование твердых растворов арсенида индия с другими соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  ранее никем не было установлено .

Диссертация состоит из введения , пяти глав , выводов и содержит 157 страниц текста , 100 рисунков , 33 таблицы и 240 библиографических ссылок .

Первая глава носит обзорный характер и посвящена физическим свойствам твердых растворов на основе соединений типа  $A^{III}B^V$  и  $A^{II}B^{VI}$  . Сделана попытка установить некоторые закономерности в изменении свойств твердых растворов с изовалентным и гетеровалентным замещением в зависимости от положения атомов в Периодической системе и механизма образования . Рассматриваются изменения в зонной структуре сплавов с изменением соотношения компонентов .

Во второй главе рассматриваются вопросы синтеза и получения кристаллов твердых растворов арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  . Синтез твердых растворов арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  проводился непосредственным сплавлением исходных элементов / класс чистоты В-4 / в эвакуированных кварцевых ампулах простым однетемпературным и двухтемпературным

методами с использованием вибрационного перемешивания расплава . Температурный режим синтеза выбирался с учетом кинетики давления паров в ампуле для предотвращения их взрыва , так как летучие компоненты раствора имеют высокое давление паров при температуре синтеза . Разработан режим двухтемпературного метода синтеза с изменением распределения температуры в зонах печи во времени , исключающий взрывы ампул и позволяющий синтезировать сплавы арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  во всем интервале концентраций компонентов .

Получение кристаллов твердых растворов арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  в области гомогенности проводилось методами направленного охлаждения при постоянном градиенте температуры вдоль слитка / на первом этапе исследования / , зонного выравнивания во встречных направлениях и химических транспортных реакций в замкнутом объеме .

Направленное охлаждение растворов осуществлялось на специальной установке , которая позволяла автоматически снижать температуру в печи согласно выбранному режиму , изменять режим кристаллизации , управлять давлением паров летучих компонентов . Как показали исследования свойств кристаллов , полученных направленным охлаждением , этот метод дает возможность получить кристаллы твердых растворов арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  в виде крупноблочных и монокристаллических слитков с плавно изменяющимися электрическими характеристиками и составом вдоль образца . Равновесные образцы с равномерным распределением примесей можно вырезать в поперечном сечении слитка .

Однородные по составу и распределению примесей кристаллы твердых растворов арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  получены методом зонного выравнивания во встречных направлениях. Создана установка для зонного выравнивания растворов, обеспечивающая автоматическое перемещение зоны в двух направлениях, равновесную кристаллизацию сплавов и возможность легирования кристаллов во время выращивания путем поддержания избыточного давления летучих компонентов над расплавом. Разработаны лучшие режимы выравнивания. Контроль состава и электрической однородности вдоль слитка показал, что наиболее однородной его частью является середина. Исследование влияния условий приготовления и легирования твердых растворов арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  компонентами, входящими в состав данного раствора, а также другими элементами второй и шестой групп позволило получить кристаллы в системах *InAs-InSe*, *InAs-InTe* и *InAs-CdTe* как *n*- так и *p*-типа с различной концентрацией носителей заряда. Показано, что элементы второй группы ведут себя в твердых растворах арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  как акцепторы, а элементы шестой группы — как доноры.

Методами химических транспортных реакций в замкнутом объеме с использованием иода в качестве транспортера получены монокристаллы твердых растворов в системах *InAs-CdS* и *InAs-CdTe* с содержанием сульфида кадмия от 0 до 15 мол.% и теллурида кадмия от 0 до 10 и от 90 до 100 мол.%. Рассматривается механизм газотранспортного переноса и зависимость морфологии кристаллов от условий приготовления. Кристаллы в системе *InAs-CdS* получены только *n*-типа, а в системе

*InAs-CdTe* как *n* - так и *p*-типа . Кристаллы , полученные методом химических транспортных реакций , имеют большую подвижность носителей заряда при тех же соотношениях компонентов и концентрациях , чем кристаллы , полученные другими методами , что указывает на их совершенство .

Физико-химические свойства твердых растворов арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  рассматриваются в третьей главе . Исследование физико-химических свойств сплавов проводилось методами рентгеноструктурного , микроструктурного с измерением микротвердости , термографического и электронно-микроскопического анализов . Рентгеноструктурные исследования проводились на установке УРС 55А и УРС 50 ИМ . Измерение микротвердости осуществлялось прибором ПМТ 3 , а микроструктурные исследования проводились с помощью металлмикроскопа МИМ 7 . Кривые нагревания и охлаждения некоторых сплавов снимались на пирометре ФК 55 . Электронномикроскопические исследования сколов кристаллов проводились методом реплик на электронных микроскопах ЭМ 5 и ВЭ-242 А "Тесла" .

Исследованиями установлено наличие широких областей гомогенных твердых растворов арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  , примыкавших к арсениду индия . Изменение основных физико-химических свойств сплавов в области гомогенности характерно для твердых растворов замещения :

1. Параметр решетки сплавов изменяется по закону Vegarda .
2. Микротвердость сплавов с составом изменяется по плавной кривой с максимумом вблизи средней части существования гомогенных твердых растворов .
3. Диаграммы плавкости исследованных сплавов имеют вид , характерный для твердых растворов .

Электронномикроскопические исследования поверхностей сколов арсенида индия и твердых растворов систем  $InAs-CdS$  и  $InAs-CdSe$  позволили проследить изменение структуры поверхности сколов при переходе от арсенида индия к гомогенным твердым растворам его с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  и в гетерофазную область ; изучить детали сколотой поверхности ; обнаружить на поверхности сколов ступени скалывания , линии скольжения и "ручьевую структуру" ; определить линейную плотность дислокаций , пересекающих поверхность скалывания ; контролировать совершенство кристаллов , полученных разными методами .

Области существования гомогенных твердых растворов арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  по данным физико-химического анализа приведены в таблице I .

Последний параграф этой главы посвящен обсуждению результатов физико-химических свойств твердых растворов арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  . Рассматриваются причины , препятствующие образованию гомогенных твердых растворов в этих системах во всем интервале концентраций компонентов : различие в ковалентных радиусах атомов-заместителей , различие в поляризации связей исходных соединений системы , возможная диссоциация исходных соединений .

Четвертая глава посвящена исследованию зависимости физических свойств твердых растворов арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  от состава . Изучались электрические, оптические и тепловые свойства арсенида индия , легированного соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  , и гомогенных твердых

Таблица I. Характер взаимодействия арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$ .

№ п/п	Система	Характер взаимодействия компонентов	Кристаллическая структура
1	$InAs - CdS$	Твердые растворы от 0 до 20 мол.% $CdS$	сфалерит
2	$InAs - CdSe$	Твердые растворы от 0 до 30 мол.% $CdSe$	сфалерит
3	$InAs - CdTe$	Твердые растворы от 0 до 35 мол.% и от 70 до 100 мол.% $CdTe$	сфалерит
4	$InAs - ZnS$	Твердые растворы от 0 до 10 мол.% $ZnS$	сфалерит
5	$InAs - ZnSe$	Твердые растворы от 0 до 15 мол.% $ZnSe$	сфалерит
6	$InAs - ZnTe$	Твердые растворы от 0 до 25 мол.% $ZnTe$	сфалерит

растворов арсенида индия с соединениями типа  $A^{III}B^{VI}$ . Удельная электропроводность, коэффициент Холла, дифференциальная термоэдс и теплопроводность исследовались на электрически однородных образцах, вырезанных из средней части слитка в форме прямоугольных параллелепипедов с размерами  $1 \times 3 \times 12 \text{ мм}^3$  полученного зонным выравниванием. Омические контакты получены сплавлением индия в инертной среде. Исследования проводились на двух-трех образцах одного и того же состава. Воспроизведение результатов хорошее. Измерения удельной электропроводности и коэффициента Холла проводились компенсационным методом на постоянном токе и в постоянном магнитном и тепловом полях. Дифференциальная термоэдс измерялась на установке для экспрессного и прецизионного измерения термоэдс полупроводников, а измерение термоэдс в магнитном поле - на специальной установке в магнитном поле  $H = 20\ 000 \text{ э}$ . Коэффициент теплопроводности измерялся на установке, построенной по принципу регулярного теплового режима. Спектры пропускания исследовались на инфракрасном спектрофотометре, а спектры отражения на переоборудованном для отражения спектрофотометре СФ 5.

Исследования показали, что :

1. Кристаллы арсенида индия, легированные соединениями  $CdS$ ,  $CdSe$ ,  $CdTe$ ,  $InS$  и  $InSe$ , имеют электронный механизм проводимости, вызванный донорным действием элементов шестой группы, а кристаллы арсенида индия, легированные теллуридом цинка - дырочный, вызванный акцепторным действием цинка.

2. Легирование арсенида индия соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  /содержание  $A^{II}B^{VI}$  до 3 мол. % / приводит к увеличению удельной электропроводности и концентрации носителей заряда ; уменьшению коэффициента Холла , подвижности носителей заряда, дифференциальной термоэдс и теплопроводности. Такое поведение эффектов переноса при легировании арсенида индия соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  объясняется их концентрационной зависимостью.

3. В растворах арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  наблюдается тот же механизм проводимости , что и в кристаллах арсенида индия , легированного соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$ .

4. С увеличением содержания компонентов  $A^{II}B^{VI}$  в сплаве / более 3 мол. % / удельная электропроводность , подвижность носителей заряда и теплопроводность монотонно убывает , а коэффициент Холла и дифференциальная термоэдс остаются практически неизменными. Уменьшение подвижности носителей заряда и теплопроводности можно объяснить увеличением ионной составляющей связи и концентрации нейтральных примесей в кристаллах твердых растворов по мере увеличения содержания компонентов  $A^{II}B^{VI}$  в сплаве .

5. Коэффициент термоэлектрической эффективности твердых растворов арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  р-типа значительно больше этого коэффициента в арсениде индия , что указывает на возможность применения твердых растворов арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  в качестве материалов для термоэлементов .

6. Эффективная масса плотности состояний , определенная по измерениям дифференциальной термоэдс в магнитном поле , слабо зависит от состава сплавов . Эффективная масса имеет

ронов в кристаллах арсенида индия, легированного соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$ , и твердых растворов арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  при концентрациях электронов  $1-4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  равна  $0,10 - 0,12 m_0$ , а эффективная масса дырок -  $0,5 m_0$ . Эффективная масса электронов сильно зависит от концентрации носителей заряда.

7. Ширина запрещенной зоны, определенная по краю основной полосы поглощения, линейно изменяется с составом. Вследствие сильного вырождения электронного газа в кристаллах арсенида индия, легированного соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$ , и твердых растворов арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  и типа наблюдается "бурнотайновский сдвиг" края полосы собственного поглощения в коротковолновую часть спектра.

8. Величина энергетических промежутков в точке  $L(L_2' - L_1)$ , определенная по спектрам отражения, монотонно возрастает с увеличением содержания компонентов  $A^{II}B^{VI}$  в сплаве, несколько отклоняясь от предполагаемой линейной зависимости.

Некоторые свойства твердых растворов арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  приведены в таблицах 2 - 4.

Линейное изменение ширины запрещенной зоны, монотонное увеличение энергии междузонных промежутков в точке  $L(L_2' - L_1)$ , слабая зависимость эффективной массы электронов и монотонное уменьшение подвижности носителей заряда с составом в сплавах арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  позволяют предположить, что зонные структуры арсенида индия и его гомогенных твердых растворов с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  вблизи арсенида индия подобны.

Таблица 2. Некоторые свойства твердых растворов систем  $\text{InAs-CdS}$  и  $\text{InAs-CdSe}$ .

№ п/п	Состав, мол.%		$\sigma, \text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	$u, \text{см}^2/\text{в сек}$	$\alpha, \text{МКВ град}$	$\frac{m^*}{m_0}$	$u_i, \text{см}^2/\text{в сек}$	$\lambda, \frac{\text{вт}}{\text{см град.}}$	$\Delta E, \text{эВ}$	$L(L_3'-L_2), \text{эВ}$
	$\text{InAs}$	$\text{CdS}$								
1	100	0	130,4	17 000	-280	0,03	-	29	0,36	2,38
2	99,5	0,5	6 700	1 340	-29,6	0,11	1 500			
3	97	3	5 670	635	-20,0	0,12	1 100			
4	95	5	5 330	1 125	-33,0	0,10	1 800	10	0,50	
5	90	10	5 000	750	-20,3	0,11	1 450	8,0	0,66	2,46
6	85	15	5 070	810	-22,6	0,11	1 400	6,3	0,80	2,49
7	80	20	4 000	400	-22,0	0,13	940	5,9		
<i>InAs CdSe</i>										
1	99	1	7 900	800	-16,8	0,13	940			
2	95	5	8 400	1 340	-20,8	0,11	1 400	9,9	0,46	
3	90	10	6 200	880	-23,4	0,11	1 400	8,4	0,53	
4	85	15	5 600	720	-21,5	0,12	1 200	7,5	0,61	2,48
5	80	20	4 000	560	-22,0	0,12	1 200	6,5	0,68	
6	70	30	3 500	480	-23,0	0,13	940	5,4	0,80	2,60

Таблица 2. Некоторые свойства твердых растворов системы  $\text{InAs-CdTe}$ .

№ п/п	Состав, мол. %		$G$ , $\text{см}^3/\text{см}^3$	$\mu$ , $\text{см}^2/\text{в сек}$	$\alpha$ , мил. град.	$m^*$ $m_0$	$\mu_0$ , $\text{см}^2/\text{в сек}$	$\lambda$ , вт. см град.	$\Delta E$ , эВ	$L(L_0 - L_1)$ эВ
	InAs	CdTe								
1	99,5	0,5	4 350	2 400	-43	0,9	2 570			
2	99,2	0,8	4 500	2 080	-43	0,10	2 080			
3	98,9	1,1	3 120	1 870	-45	0,10	1 990			
4	97	3	3 270	1 440	-40	0,10	1 990			
5	95	5	2 030	1 450	-37	0,07	2 100	11,0	0,46	
6	93	7	3 170	1 360	-33	0,10	1 990			
7	99	10	2 070	830	-33	0,11	1 610	8,7	0,55	2,42
8	95	15	1 820	740	-31	0,11	1 600	7,2		
9	80	20	1 500	600	-30	0,11	1 600	5,3	0,63	2,48
10	70	30	1 200	540	-34	0,12	1 200	4,1	0,81	2,53

Таблица 4. Свойства некоторых сплавов систем  $InAs-ZnS$  и  $InAs-ZnSe$ .

# п/п	Состав, моль		$\sigma$ , $OM^{-1}CM^{-1}$	$u$ , $CM^2/в сек$	$\Delta$ , МКВ град	$\frac{m^*}{m_0}$	$u_i$ , $CM^2/в сек$	$\lambda$ , $\frac{BT}{CM град}$	$\Delta E$ , эВ
	$InAs$	$ZnS$							
1	95	5	2 100	1 260	-48	0,10	2 070	9,3	
2	90	10	1 550	1 240	-53	0,10	2 070	7,8	
	$InAs$	$ZnSe$							
3	97	3	3 880	1 500	-27	0,10	1 940		
4	95	5	7 400	890	-18	0,12	1 200	7,2	0,50
5	90	10	4 160	625	-23	0,12	1 200	6,8	0,64

Обозначения величин, использованных в таблицах 2-5:

1.  $\sigma$  - удельная электропроводность;
2.  $u$  - подвижность носителей заряда;
3.  $\Delta$  - дифференциальная термоэдс;
4.  $m^*$  - эффективная масса носителей заряда;
5.  $m_0$  - масса свободного электрона;
6.  $u_i$  - подвижность, ограниченная рассеянием на ионах примесей;
7.  $\lambda$  - удельная теплопроводность;
8.  $\Delta E$  - ширина запрещенной зоны;
9.  $U(\frac{1}{2}, L)$  - энергия междузонных промежутков в точке  $L$ ;
10.  $R_H$  - коэффициент Холла;
11.  $B$  - отношение подвижности электронов и подвижности дырок.

В пятой главе рассматриваются электрические свойства кристаллов твердых растворов арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  и арсенида индия, легированного соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$ , в зависимости от условий приготовления и температуры. Исследование температурных зависимостей удельной электропроводности, коэффициента Холла и дифференциальной термоэдс кристаллов проводилось в интервале 100-700 °К.

Удельная электропроводность твердых растворов арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  и арсенида индия, легированного соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$ ,  $\mathcal{M}$ -типа при низких температурах / 100-300 °К / практически не зависит от температуры, а с повышением температуры она несколько уменьшается; коэффициент Холла этих образцов слабо зависит от температуры, а дифференциальная термоэдс монотонно увеличивается с повышением температуры. Такое поведение эффектов в кристаллах  $\mathcal{M}$ -типа свидетельствует о сильном вырождении электронного газа и о полной ионизации примесных центров. Подвижность электронов в этих кристаллах слабо изменяется с температурой при низких температурах, а с повышением температуры она заметно уменьшается.

Сравнение экспериментальных и теоретических зависимостей подвижности электронов с температурой в кристаллах арсенида индия, легированного соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$ , показывает, что основным механизмом рассеяния электронов при низких температурах является рассеяние на ионах примеси. С повышением температуры ( $> 300^\circ\text{K}$ ) возрастает вклад рассеяния на колебаниях решетки. Однако и при высоких температурах основным является

рассеяние на ионах примесей . В твердых растворах арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$   $\alpha$ -типа наряду с преобладающим рассеянием на ионах примеси электроны , по-видимому , рассеиваются на нейтральных образованиях .

Анализ электрических свойств твердых растворов арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  с точки зрения положения элементов в Периодической системе Д.И. Менделеева , их свойств /ковалентных радиусов , давления паров при температуре кристаллизации / и их действия в арсениде индия / коэффициенты диффузии и сегрегации , предельной растворимости / показал , что электрические свойства этих сплавов зависят как от химической природы компонентов , так и от условий приготовления . Показано , что определяющее значение на электрические свойства твердых растворов арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  имеет равновесие между жидкой и парообразной фазами во время приготовления кристаллов . Исследование влияния избыточного давления паров элементов второй и шестой групп над расплавом во время выращивания кристаллов методом зонного выравнивания на их электрические свойства дало возможность получить кристаллы в системах  $InAs - ZnSe$  ,  $InAs - ZnTe$  и  $ZnAs - CdTe$  с различными концентрациями носителей заряда и механизмами электропроводности . Рассмотрена возможность получения разных типов проводимости и в других системах твердых растворов арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  . Изменение электрических свойств твердых растворов с гетеровалентным замещением подобного типа систем при изменении условий приготовления показано впервые .

Свойства некоторых твердых растворов арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$ , полученных при различных условиях, приведены в таблице 5.

Коэффициент Холла кристаллов твердых растворов арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  р-типа слабо изменяется с температурой при низких температурах. С повышением температуры он уменьшается, меняет знак, резко возрастает, достигая своего максимального значения, после чего уменьшается на участке перехода к собственной проводимости. Температура инверсии знака коэффициента Холла сдвигается в область больших температур с увеличением концентрации носителей заряда и содержания компонентов  $A^{II}B^{VI}$  в сплаве.

Удельная электропроводность этих же кристаллов при низких температурах незначительно изменяется с температурой, а с повышением температуры она несколько уменьшается, достигая своего минимального значения при температуре инверсии знака коэффициента Холла, и далее резко возрастает при переходе в область собственной проводимости. Дифференциальная термоэдс образцов р-типа монотонно возрастает до температуры инверсии знака коэффициента Холла, после чего она плавно уменьшается.

Изменение коэффициента Холла, удельной электропроводности и дифференциальной термоэдс твердых растворов арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  р-типа с температурой характерно для полупроводников, имеющих большое отношение подвижности электронов к подвижности дырок. Температурные зависимости коэффициента Холла и удельной электропроводности этих сплавов хорошо согласуются с их теоретическими зависимостями в пред-

Таблица 5. Некоторые свойства кристаллов твердых растворов арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$ , полученных при различных условиях приготовления.

№ п/п	Состав раствора	Метод приготовления	Тип проводимости	$\sigma_{\text{ом}}^{-1}$ см <sup>-1</sup>		Т-ра инверсии знаков $R_{\text{х}}$ , °К	$R_{\text{з}}$ , см <sup>3</sup> /К	$R_{\text{х max}}$ , см <sup>3</sup> /К	В	$\Delta E$ , эВ	$\alpha$ , мкВ/град	$\mu_{\text{з}}$ , см <sup>2</sup> /в-сек
				100°К	При т-ра инверсии знака $R_{\text{х}}$							
1	$9\text{InAs} \cdot 1\text{CdS}$	Э.в.+Cd	n	4200	-	-	0,21	-	-	0,66	-27	880
2	$9\text{InAs} \cdot 1\text{CdS}$	Х.тр.р.	n	3500	-	-	0,23	-	-	0,66	-28	800
3	$9\text{InAs} \cdot 1\text{CdSe}$	Э.в.+Cd	n	4500	-	-	0,31	-	-	0,53	-30	1400
4	$9\text{InAs} \cdot 1\text{CdTe}$	Х.тр.р.	n	2300	-	-	0,70	-	-	0,55	-46	1600
5	$9\text{InAs} \cdot 1\text{CdTe}$	Э.в.+Zn	p	58	35	500	0,78	16,3	83	0,55	240	45
6	$9\text{InAs} \cdot 1\text{CdTe}$	Х.тр.р.	p	100	78	520	0,12	1,8	60	0,55	-	12
7	$9\text{InAs} \cdot 1\text{CdTe}$	Х.тр.р.	p	92	84	500	0,14	2,8	68	0,55	-	13
8	$9\text{InAs} \cdot 1\text{CdTe}$	Х.тр.р.	p	43	36	480	0,80	18,4	92	0,55	-	74
9	$9\text{InAs} \cdot 1\text{ZnTe}$	Э.в.	p	30	40	600	0,40	9,6	96	0,49	300	32
10	$9\text{InAs} \cdot 1\text{ZnTe}$	Э.в.+Te	n	3000	-	-	0,35	-	-	0,49	-32	1050
11	$9\text{InAs} \cdot 1\text{ZnTe}$	Э.в.+Te	n	350	-	-	2,32	-	-	0,49	-60	840
12	$95\text{InAs} \cdot 5\text{ZnSe}$	Э.в.	n	700	-	-	2,60	-	-	0,50	-68	1850
13	$95\text{InAs} \cdot 5\text{ZnSe}$	Э.в.+Zn	p	55	30	300	1,44	32,0	86	0,50	240	80
14	$95\text{InAs} \cdot 5\text{ZnSe}$	Э.в.+Zn	p	90	50	500	0,42	10,5	98	0,50	200	38
15	$95\text{InAs} \cdot 5\text{ZnSe}$	Э.в.+Zn	p	36	28	470	0,80	18,0	90	0,50	220	29

положении , что в этих сплавах отношение подвижности электронов к подвижности дырок достигает 60-90 . Основным механизмом рассеяния дырок при низких температурах является рассеяние на ионах примесей .

В заключение отметим , что с усовершенствованием методики приготовления твердых растворов арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  и с дальнейшим исследованием их свойств, некоторые сплавы можно использовать как материалы для изготовления излучающих и туннельных диодов , датчиков Холла и активных элементов твердых схем , термогенераторов и т.д. , так как твердые растворы исследованных систем перекрывают значительный интервал по ширине запрещенной зоны , подвижности носителей заряда , дифференциальной термоэдс , теплопроводности и с изменением условий приготовления их можно получить с различной концентрацией носителей заряда как с электронным , так и дырочным механизмами проводимости .

#### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Впервые синтезированы твердые растворы в системах *InAs-CdS* , *InAs-CdTe* , *InAs-ZnS* и *InAs-ZnSe* .

2. Разработаны эффективные методы получения кристаллов твердых растворов арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  в области гомогенности . Однородные по составу и распределению примесей кристаллы этих растворов получены методом зонного выравнивания во встречных направлениях. Монокристаллы твердых растворов систем *InAs-CdS* и *InAs-CdTe* получены методом химических транспортных реакций в замкнутом объеме .

3. Методами физико-химического анализа установлены широкие области гомогенных твердых растворов арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  со структурой цинковой османки, примыкающие к арсениду индия. Изменение физико-химических свойств сплавов с составом характерно для твердых растворов замещения.

4. Исследованы физические свойства твердых растворов арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  и кристаллов арсенида индия, легированного соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$ . Легирование арсенида индия соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  приводит к увеличению удельной электропроводности и концентрации носителей заряда, уменьшению подвижности, дифференциальной термоэдс и теплопроводности. С увеличением содержания компонентов  $A^{II}B^{VI}$  в сплаве удельная электропроводность, подвижность носителей заряда и теплопроводность монотонно уменьшаются, а дифференциальная термоэдс и концентрация носителей заряда остаются практически постоянными.

5. По измерениям дифференциальной термоэдс в магнитном поле определена эффективная масса электронов в сплавах арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$   $n$ -типа и показана ее слабая зависимость от состава сплавов. Эффективная масса электронов при концентрации носителей заряда в образцах  $1-4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  порядка  $0,10 - 0,12 m_0$ , а эффективная масса дырок -  $0,5 m_0$ .

6. Ширина запрещенной зоны твердых растворов арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  линейно изменяется с составом. В кристаллах сплавов  $n$ -типа вследствие сильного

вырождения электронного газа наблюдается "бурнштайновский сдвиг" края полосы собственного поглощения в коротковолновую часть спектра .

7. Энергия междузонного промежутка в точке  $L(L_2 - L_1)$  монотонно увеличивается с увеличением содержания компонентов  $A^{II}B^{VI}$  в сплаве .

Линейное изменение ширины запрещенной зоны , монотонное изменение энергии междузонных промежутков в точке  $L(L_2 - L_1)$ , слабая зависимость эффективной массы носителей заряда с увеличением содержания компонентов  $A^{II}B^{VI}$  в твердых растворах арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  дают возможность предположить , что зонные структуры арсенида индия и гомогенных твердых растворов арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  подобны .

8. Исследованы температурные зависимости удельной электропроводности , коэффициента Холла и дифференциальной термоэдс кристаллов арсенида индия , легированного соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  , и твердых растворов арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$   $\alpha$  - типа . Найдена слабая зависимость удельной электропроводности и коэффициента Холла и монотонное увеличение дифференциальной термоэдс от температуры , что свидетельствует о вырождении электронного газа и о полной ионизации примесей в исследованных образцах .

9. Сравнение экспериментальных и теоретических зависимостей подвижности электронов в кристаллах твердых растворов арсенида индия , легированного соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  , показало , что основным механизмом рассеяния электронов в этих кристаллах является рассеяние на ионах примеси . В твердых

растворах арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  наряду с преобладающим рассеянием электронов на ионах примеси, по-видимому, действует рассеяние на нейтральных образованиях.

10. Исследовано влияние положения атомов, входящих в состав твердого раствора, в Периодической системе, их свойств, поведения в арсениде индия и условий приготовления сплавов на электрические свойства твердых растворов арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$ . Показано, что определяющее влияние на электрические свойства сплавов имеет равновесие между жидкой и парообразной фазами во время выращивания кристаллов. Кристаллы систем  $InAs-ZnSe$ ,  $InAs-ZnTe$  и  $InAs-CdTe$  получены как  $n$ - так и  $p$ -типа с различной концентрацией носителей заряда. Электрическими измерениями сплавов арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$   $p$ -типа показано наличие в этих сплавах большого отношения подвижности электронов к подвижности дырок. Экспериментальные зависимости удельной электропроводности и коэффициента Холла в этих сплавах от температур хорошо согласуются с теоретическими в предположении, что отношение подвижности электронов к подвижности дырок достигает 60-90. Дырки при низких температурах в основном рассеиваются на ионах примесей.

Результаты диссертационной работы были доложены:

1. На Международном симпозиуме по вопросам химической связи в полупроводниках, г. Минск, 1967 г.
2. На отчетно-научных конференциях Киевского государственного педагогического института им. А. М. Горького, 1966-1968 г.

3. На научном семинаре лаборатории физико-химических свойств полупроводников ФТИ им. А. Ф. Иоффе, Ленинград, 1968г.

4. На четвертой научно-технической конференции Кишиневского политехнического института им. Сергея Лазо, Кишинев, 1968г.

Основное содержание диссертации опубликовано в печатных работах:

1. А. В. Войцеховский, В. П. Дробязко, О твердых растворах в системе  $InAs - CdS$ , Укр. М. З., 461, 1967.

2. А. В. Войцеховский, В. П. Дробязко, О твердых растворах в системе  $InAs - CdSe$ , Звітно-наукова конференція кафедр Київського педінституту, Тези доповідей, 9, К., 1967 / на укр.языке /.

3. А. В. Войцеховский, В. П. Дробязко, В. К. Митурев, Электрические свойства р- $InAs \cdot CdTe$ , Звітно-наукова конференція кафедр Київського педінституту, Тези доповідей, 12, К., 1967 / на укр.языке /.

4. А. В. Войцеховский, В. П. Дробязко, В. М. Коновалов, Некоторые соображения относительно механизма гетеровалентного замещения в твердых растворах типа  $InAs - A^{II}B^{VI}$ , Звітно-наукова конференція кафедр Київського педінституту, Тези доповідей, 11, К., 1967 / на укр.языке /.

5. А. В. Войцеховский, В. П. Дробязко, Получение монокристаллов в системе  $InAs - CdTe$  газотранспортным методом, Известия АН СССР, Неорганические материалы, III, 12, 2263, 1967.

6. А. В. Войцеховский, В. П. Дробязко, В. К. Митурев, Твердые растворы арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  и их

некоторые свойства , Симпозиум по химической связи в полупроводниках , Тезисы докладов , Минск , 52 , 1967 .

7. А. В. Войцеховский , В. П. Дробязко , В. К. Митурев , Твердые растворы арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  и их некоторые свойства , Вопросы химической связи в полупроводниках , Минск , 1968 / в печати / .

8. А. В. Войцеховский , В. П. Дробязко , Спектры отражения твердых растворов арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  , УЖ , XIII , 4 , 685 , 1968 .

9. А. В. Войцеховский , В. П. Дробязко , В. К. Митурев , Электрические свойства твердых растворов арсенида индия с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$  . Материалы докладов IV научно-технической конференции Кишиневского политехнического института им.Сергея Лазо , I39 , Кишинев , 1968 .

10. Н. С. Болтвев , В. П. Дробязко , В. К. Митурев , Фотопроводимость  $CdIn_2S_4$  и  $ZnIn_2Te_4$  , ФТП , 2,7, 1037 , 1968 .

11. А. В. Войцеховский , В. П. Дробязко , Электрические свойства твердых растворов системы  $InAs - ZnSe$  , Известия Высших Учебных заведений , Физика , 12 , 1968 .

12. А. В. Войцеховский , В. П. Дробязко , В. К. Митурев и В. П. Василенко , Твердые растворы в системах  $InAs - CdS$  и  $InAs - CdSe$  , Известия АН СССР , Неорганические материалы , 17 , 70 , 1968 .

**БФ-20459**

ИДПІ. Ротацинт. Зеш.611.Друк. арк.1,75. Тираж 150. 30.11.68.



