

Т 94

342/—

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

И. И. ТЫЧИНА

**ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ
СОЕДИНЕНИЙ $CdGeP_2$ И $ZnGeP_2$
И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ**

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Киев * 1966

НБ НПУ
імені М.П. Драгоманова



100313980

Работа выполнена в Ленинградском физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе АН СССР и Киевском государственном педагогическом институте им. А. М. Горького.

Киевский государственный педагогический институт им. А. М. Горького направляет Вам для ознакомления автореферат диссертации, представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук.

Защита назначена на « 23 » *августа* 1966 г.

Отзывы просим направлять по адресу:

г. Киев-30, бульвар Т. Шевченко, 22/24,
КГПИ им. А. М. Горького.

Ученому секретарю Совета.

« 21 » *августа* 1966 г.

Полупроводниковая электроника вошла в большую технику благодаря углублению и расширению работ по физике и химии полупроводников. Сегодня широко исследуются и применяются для изготовления приборов полупроводники A^4 и $A^3 B^5$. Тройные соединения $A^2 B^4 C^{5_2}$ являются ближайшими аналогами полупроводников A^4 и $A^3 B^5$ и могут рассматриваться как результат поперечного гетеровалентного замещения в катионной подрешетке соединений $A^3 B^5$. Соединения $A^2 B^4 C^{5_2}$ также имеют тетраэдрическое расположение атомов, связь между которыми осуществляется Sp^3 — гибридизацией. Несмотря на то, что исследования полупроводниковых соединений $A^2 B^4 C^{5_2}$ начаты сравнительно недавно, количество изучаемых соединений этого типа соизмеримо с числом соединений $A^3 B^5$. Это можно объяснить тем, что уже найдено много общего в свойствах соединений $A^3 B^5$ и $A^2 B^4 C^{5_2}$.

Кроме того, открываются новые интересные особенности тройных соединений, обусловленные тем, что эти соединения состоят из нескольких (более, чем двух) атомов, различных по химической природе. Оригинальное сочетание многих физических и физико-химических свойств в этих веществах, отличающее их от ранее известных полупроводников, по мере развития исследований дает все большие надежды на широкое и разнообразное практическое применение соединений $A^2 B^4 C^{5_2}$.

Кроме того, изучение свойств этих соединений представляет теоретический интерес для выявления общих закономерностей изменения свойств в группе алмазоподобных полупроводников. Установление общих закономерностей свойств в зависимости от положения элементов, со-

ставляющих вещества, в Периодической системе дает возможность предсказывать свойства неизученных соединений. Все эти соображения привели автора к исследованию соединений CdGeP_2 и ZnGeP_2 .

Данная работа посвящена разработке методов синтеза соединений CdGeP_2 и ZnGeP_2 , получению их в виде монокристаллов и исследованию некоторых свойств этих соединений.

Исследования выполнены в 1961—1966 гг. в Киевском государственном пединституте им. А. М. Горького и в Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе АН СССР.

Глава I. В этой главе рассмотрены условия образования тройных соединений с тетраэдрической координацией атомов. Н. А. Горюнова наиболее широко рассмотрела вопрос образования сложных тетраэдрических фаз от двойных до семерных включительно. На основании предложенных ею правил рассмотрена возможность существования тройных полупроводниковых соединений $\text{A}^2 \text{B}^4 \text{C}^5_2$. Излагаются литературные данные о методах получения, физических и физико-химических свойствах соединений $\text{A}^2 \text{B}^4 \text{C}^5_2$. Отмечается, что соединения этого типа изучены сравнительно мало в связи с трудностями их получения. Делается попытка установить некоторые общие закономерности в изменении свойств соединений $\text{A}^2 \text{B}^4 \text{C}^5_2$. Приводятся литературные данные относительно зонной структуры соединений этого типа.

Глава II. В этой главе описывается методика синтеза и выращивания монокристаллов новых тройных полупроводниковых фосфидов CdGeP_2 и ZnGeP_2 , разработанная автором. Большие трудности при получении тройных фосфидов вызваны, во-первых, тем, что давления паров всех трех компонентов, входящих в соединение, резко различаются при одной и той же температуре (на 4—5 порядков). Вторая трудность заключается в том, что тройные соединения CdGeP_2 и ZnGeP_2 плавятся, по-видимому, инконгруэнтно, поэтому для получения их необходимо поддерживать над расплавом давление равновесного пара. Так как р-Т-х диаграмма соответствующих систем неизвестна, это давление подбиралось экспериментально.

Получение тройных фосфидов методом непосредственного сплавления компонентов, взятых в стехиометрическом соотношении, с вибрационным перемешиванием

в запаянной ампуле малоэффективно и взрывоопасно. Для тройных полупроводниковых соединений с резко различающимися давлениями паров всех трех компонентов разработан метод с использованием идеи двухтемпературного синтеза. Температурный режим синтеза выбран с учетом кинетики давления паров в ампуле. Характерной особенностью метода является не стационарное распределение температур (как в методе, описанном в литературе), а изменение температуры в различных зонах печи во времени. Устанавливаются некоторые общие закономерности, которым подчиняется синтез некоторых тройных соединений с резко различающимися давлениями паров всех трех компонентов. Вероятность взрыва при синтезе описанным методом сводится к минимуму, так как давление паров в ампуле регулируется.

Для получения монокристаллов соединений CdGeP_2 и ZnGeP_2 использован метод направленного охлаждения стехиометрического расплава при постоянном градиенте температур вдоль слитка. Соединение ZnGeP_2 обладает сравнительно высокой температурой плавления (1020°C при избыточном неконтролируемом давлении паров фосфора) и большим давлением паров вблизи точки плавления, поэтому для получения соединения ZnGeP_2 в виде монокристаллов, кроме метода кристаллизации из стехиометрического расплава, применен метод кристаллизации из растворов — расплавов. Изучалось взаимодействие соединения ZnGeP_2 с цинком, кадмием, сурьмой, оловом, индием и галлием. Расплавы металлов рассматривались как среда для синтеза и кристаллизации. Получены монокристаллы ZnGeP_2 с использованием олова как растворителя. Однако, нами проведены лишь предварительные эксперименты в этом направлении.

Проведены опыты по выращиванию соединений CdGeP_2 и ZnGeP_2 методом газотранспортного переноса. Процесс переноса производился в замкнутой ампуле с температурным градиентом. Транспортёром служил йод. Использовались горизонтальные и вертикальные двухтемпературные печи с возможным перемещением ампулы. Газотранспортным методом получены монокристаллы соединения CdGeP_2 в виде правильных октаэдров с ребром 1—3 мм. Кристаллы ZnGeP_2 получены иглообразными длиной до 8 мм. Для получения соединений CdGeP_2 и ZnGeP_2 в виде монокристаллов нами сконструирована

и изготовлена установка, которая дает возможность с большой точностью поддерживать разность температур на концах ампулы, создавать линейное распределение температуры вдоль слитка, автоматически снижать температуру в печи согласно выбранному режиму, варьировать режимы кристаллизации для выбора оптимальных условий кристаллизации данного тройного соединения, совмещать синтез и кристаллизацию, управлять давлением паров в ампуле, осуществлять различные методы кристаллизации. В установке широко используются элементы автоматики.

В этой же главе приводятся данные физико-химического анализа. Проведено рентгеноструктурное, микроструктурное, термографическое исследование полученных материалов и проведены измерения микротвердости.

Соединения CdGeP_2 и ZnGeP_2 кристаллизуются в структуре халькопирита E1 , пространственная группа $\text{I } 42d$ (D_{12}^2d).

Для определения температуры плавления веществ проведен термический анализ на терморегистрационном пирометре НТР-62 и на пирометре ФПК-56. Определены температуры плавления соединений CdGeP_2 и ZnGeP_2 , соответствующие избыточному неконтролируемому давлению паров фосфора.

При закалке соединение CdGeP_2 получено в стеклообразном состоянии. Это один из немногочисленных случаев стеклообразования соединений с тетраэдрической координацией атомов.

Приводятся данные по исследованию области гомогенности соединения CdGeP_2 . При синтезе этого соединения с избытком кадмия по сравнению со стехиометрическим соотношением образуется вторая фаза, по точным определениям параметров решетки не выявлено изменения периодов идентичности. Германий растворяется в соединении CdGeP_2 в значительном количестве, что сопровождается переходом структур $\text{E1} \longrightarrow \text{V3}$. Получены образцы, в которых растворено до 10 молярных процентов германия. Граница растворения германия в соединении CdGeP_2 точно не определялась.

Химический анализ полученных образцов соединения CdGeP_2 подтвердил стехиометрическое соотношение элементов в этих образцах.

Метод направленной кристаллизации использован для

получения кристаллов CdGeP_2 , легированных цинком, индием, галлием, сурьмой, медью, бором, германием, висмутом, серой, оловом.

В таблице 1 представлены некоторые физико-химические свойства соединений CdGeP_2 и ZnGeP_2 .

Глава III. В этой главе рассматриваются некоторые электрические, оптические, фотоэлектрические и тепловые свойства кристаллов соединений CdGeP_2 и ZnGeP_2 .

1. Детально рассмотрен вопрос о подготовке образцов к измерению: травление образцов (травитель: 10% раствор брома в этиловом спирте), различные методы нанесения контактов (вплавление металлов в кристаллы, электролитическое нанесение контактов, напыление в вакууме через шаблон и др.). Сделан вывод о том, что наиболее рационально изготавливать низкоомные невыпрямляющие контакты вплавлением (если образцы высокоомные) индия, либо олова в кристаллы $n\text{-CdGeP}_2$ и галлия, либо эвтектики галлий-индий в кристаллы $p\text{-CdGeP}_2$.

Описана применяемая методика измерения электропроводности и коэффициента Холла на высокоомных образцах. Холловское напряжение на высокоомных образцах измерялось методом двух токов. Для измерения же удельного сопротивления и холловской подвижности на низкоомных легированных монокристаллах использован метод Ван-дер-По.

Нелегированные образцы имели средние размеры $13 \times 6 \times 3 \text{ мм}^3$. Легированные же монокристаллы представляли из себя плоскопараллельные пластинки неправильной формы.

2. Исследована температурная зависимость электропроводности и эффекта Холла на монокристаллах $n\text{-CdGeP}_2$, легированных индием, в области температур $175^\circ\text{K} - 575^\circ\text{K}$. В исследованном интервале температур все образцы обладают электронной проводимостью; концентрация основных носителей заряда при 300°K равна $n = (6 \cdot 10^{10} - 8 \cdot 10^{12}) \text{ см}^{-3}$. Во всех образцах электропроводность с ростом температуры от 175°K до 380°K линейно возрастает с температурой. От 380°K и до 575°K электропроводность изменяется с меньшей скоростью. Можно считать, что во всем исследованном интервале температур ($175^\circ\text{K} - 575^\circ\text{K}$) проводимость является примесной с одним сортом носителей. Собственная проводимость в соединении CdGeP_2 не выявлена вплоть до 680°K . При

Таблица 1

Некоторые физико-химические свойства соединений
CdGeP₂ и ZnGeP₂

		CdGeP ₂	ZnGeP ₂
Среднее главное квантовое число валентных оболочек атомов, входящих в состав соединения		3,75	3,5
Средняя разность электроотрицательности связей 2-5 и 4-5.		0,25	0,3
Средняя разность удельных констант электропроводства		3,03	2,72
Структура		Халькопирит	Халькопирит
Тип структуры		EI ₁	EI ₁
Пространственная группа		I 42 d (D _{2d} ¹²)	I 42d(D _{2d} ¹²)
Параметры решетки	a, Å	5,740 ± 0,001	5,465 ± 0,001
	c, Å	10,775 ± 0,002	10,771 ± 0,002
	c/a	1,877	1,960
$\delta = 2 - c/a$		0,123	0,040
x - параметр атома фосфора		0,288	—
Молекулярный вес		246,96	199,91
Плотность ρ , г/см ³	Кристаллический CdGeP ₂	4,655	4,175
	рентгенометр	4,54	4,12
	пикнометр	4,15	—
Стеклообразный CdGeP ₂		4,15	—
Температура плавления при не контролируемом давлении паров фосфора, °K		1049	1293
Микротвердость, кг/мм ²	поликристаллы (квадратная пирамида)	850 ± 70	980 ± 80
	монокристаллы (по Кнупу)	$H_{100} = 495 \frac{\text{кг}}{\text{мм}^2}$; $H_{50} = 565 \frac{\text{кг}}{\text{мм}^2}$	810 ± 20
	легированные монокристаллы (по Кнупу)	$H_{100} = 450 \frac{\text{кг}}{\text{мм}^2}$ (легир. Ga) $H_{100} = 440 \frac{\text{кг}}{\text{мм}^2}$ (легир. Br)	—

температурах 680°K — 700°K наступают необратимые изменения в кристаллах. Исследование температурной зависимости электропроводности показало, что функция $\lg \sigma = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$ остается линейной вплоть до 80°K.

Коэффициент Холла в $n\text{-CdGeP}_2$ не зависит от напряженности магнитного поля (3500—6500 эрстед). Во всем исследованном интервале температур (175°K — 575°K) коэффициент Холла растет монотонно с понижением температуры. В высокотемпературной области ($T > 400^\circ\text{K}$) наблюдается тенденция коэффициента Холла к насыщению. Можно предположить, что в области низких температур доноры депонизируются и происходит вымораживание свободных носителей на донорных уровнях. Подсчитана энергия ионизации донорных уровней как по температурной зависимости электропроводности, так и по температурной зависимости коэффициента Холла. Наблюдается удовлетворительное согласование результатов ($E_d = 0,58$ эв. $E_d = 0,56$ эв, соответственно).

3. Проведено исследование образцов $n\text{-CdGeP}_2$ с неконтролируемыми примесями с концентрацией носителей заряда $n = (6 \cdot 10^{10} - 5 \cdot 10^{11}) \text{ см}^{-3}$ при 300°K. Изучалась температурная зависимость электропроводности и коэффициента Холла в области температур 250°K—575°K. Установлено, что электропроводность монотонно возрастает с изменением температуры от 250°K до 575°K. При температурах ниже 300°K наблюдается больший рост электропроводности, чем в высокотемпературной области. Коэффициент Холла не зависит от напряженности магнитного поля (4000—6000 эрстед).

В интервале температур 250°K—575°K коэффициент Холла монотонно изменяется с температурой. Для температур от 250°K до 400°K зависимость $\lg R = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$ остается линейной.

Из зависимости $\lg(RT^{3/2}) = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$ оценена энергия ионизации примесных уровней, которая оказалась равной 0,80 эв.

Это значение хорошо согласуется со значением энергии ионизации, найденной из зависимости $\lg \sigma = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$.

Из анализа температурной зависимости электропроводности и коэффициента Холла можно сделать вывод

о том, что все образцы n - CdGeP_2 с неконтролируемыми примесями в области температур 250°K — 575°K обладают примесной проводимостью с одним сортом носителей заряда. Сравнительно малая концентрация носителей заряда связана, повидимому, с тем, что примесные донорные уровни залегают глубоко. Можно предположить, что примеси в наших кристаллах частично компенсированы. Задача об определении степени компенсации примесей будет решаться автором в ближайшем будущем. На кривой $\lg n = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$ в области 250°K — 575°K наблюдается лишь один прямолинейный участок. Можно предположить, что в исследованных образцах выявлен лишь один примесный уровень с энергией ионизации донора порядка $0,80$ эв.

4. Исследовались монокристаллы p - CdGeP_2 , полученные методом направленной кристаллизации при легировании соединения висмутом. Изучалась температурная зависимость электропроводности и коэффициента Холла в области температур 200°K — 575°K . Для всех образцов с концентрацией носителей заряда равной $p = (8 \cdot 10^{14} - 2 \cdot 10^{15}) \text{ см}^{-3}$ при 300°K электропроводность монотонно увеличивается с возрастанием температуры от 200°K до 575°K , изменяясь на 5 порядков. Коэффициент Холла с понижением температуры монотонно растет. Во всем исследованном интервале температур проводимость примесная с одним сортом носителей заряда. Значения энергии ионизации акцепторных уровней, полученные из температурной зависимости удельной электропроводности ($E_a = 0,55$ эв), удовлетворительно согласуются со значениями энергии ионизации, найденными из температурной зависимости функции $\lg(RT^{3/2})$ ($E_a = 0,53$ эв).

5. Изучались процессы рассеяния, ограничивающие подвижность носителей заряда как в кристаллах n - CdGeP_2 , так и в кристаллах p - CdGeP_2 . Подвижность носителей заряда в образцах с неконтролируемыми примесями, полученных из стехиометрического расплава при скорости охлаждения $2-3$ град \cdot час $^{-1}$, уменьшается при увеличении температуры от 250°K до 575°K так, что зависимость $\lg(R\sigma) = f(\lg T)$ остается линейной. В этих образцах подвижность подчиняется закону $T^{-3/2}$. В образцах же, выращенных из стехиометрического расплава со скоростью охлаждения $8-10$ град \cdot час $^{-1}$, подвижность

уменьшается в 5—6 раз. В низкотемпературной области (до 400°K) подвижность таких образцов растет с ростом температуры, подчиняясь закону T^1 , в высокотемпературной области подвижность с ростом температуры уменьшается, подчиняясь закону T^{-1} . Такое снижение подвижности носителей заряда в образцах $p\text{---CdGeP}_2$, полученных с большой скоростью охлаждения, можно связать с рассеянием носителей на областях пространственного заряда, образованных благодаря наличию несовершенств в кристаллах. Аналогичные эффекты наблюдаются в соединениях $A^3 B^5$ и $A^2 B^6$. В пользу этого предположения говорит и тот факт, что отжиг образцов $p\text{---CdGeP}_2$ в парах фосфора увеличивает подвижность основных носителей в кристаллах. В образцах $p\text{---CdGeP}_2$, полученных с малой скоростью охлаждения, во всем исследованном интервале температур преобладает рассеяние на тепловых колебаниях решетки.

Подвижность носителей заряда в монокристаллах $p\text{---CdGeP}_2$, легированных индием, изменяется монотонно с изменением температуры от 175°K до 575°K. Зависимость $\lg(R\sigma) = f(\lg T)$ во всем исследованном температурном интервале остается линейной, подчиняясь закону близкому к T^{-1} . Можно предположить, что в монокристаллах $p\text{---CdGeP}_2$ во всем исследованном интервале температур преобладает решеточное рассеяние носителей заряда.

В монокристаллах $p\text{---CdGeP}_2$ подвижность дырок возрастает с ростом температуры от 200°K до 430°K по закону близкому к T^1 , при возрастании же температуры от 430°K до 575°K подвижность дырок падает с увеличением температуры по закону близкому к T^{-1} . Можно предположить, что в кристаллах $p\text{---CdGeP}_2$ при температурах 200°K—430°K преобладает рассеяние носителей заряда на примесях, при температурах выше 430°K преобладает рассеяние носителей на тепловых колебаниях решетки.

Выводы, сделанные относительно преобладающих механизмов рассеяния, ограничивающих подвижность в кристаллах CdGeP_2 , нельзя считать окончательными. Для окончательных выводов необходимы дальнейшие исследования этого, на наш взгляд, перспективного тройного соединения.

6. Измерены коэффициенты теплопроводности соеди-

нений CdGeP_2 и ZnGeP_2 по динамическому методу.

7. Спектральное распределение фотопроводимости изучалось на зеркальном монохроматоре ЗМР-2. Диспергирующими призмами служили стеклянная и кварцевая призмы. Измерение фотопроводимости проводилось на модулированном излучении (частота 10 гц) в области энергии падающих фотонов $h\nu = (0,5-4,8)$ эв. Абсолютная интенсивность падающего излучения градуировалась вакуумным термостолбиком с кварцевым окном (VTh-1). Для измерения фотопроводимости при низких температурах использовался азотный криостат. Собственная фотопроводимость нелегированных монокристаллов при модулированном светом возбуждении обнаружена в области энергий падающих фотонов $h\nu = (1,5-3,0)$ эв. При 300°K на спектральных кривых фотопроводимости, приведенных к одному падающему фотону, наблюдается максимум, соответствующий собственному поглощению, то есть переходу зона-зона ($h\nu = 1,91$ эв). Ширина запрещенной зоны, найденная по правилу Мосса, оказалась равной 1,8 эв при 300°K . При 80°K максимум на кривой фотопроводимости смещается в область коротких волн. Предполагая, что ширина запрещенной зоны соединения CdGeP_2 изменяется с температурой линейно, по смещению максимума фотопроводимости оценена величина температурного коэффициента ширины запрещенной зоны: $\alpha = -3 \cdot 10^{-4}$ эв. град. $^{-1}$. Фоточувствительность монокристаллов $n\text{-CdGeP}_2$ при неизменной интенсивности света с понижением температуры уменьшается. Это, по-видимому, связано с наличием в этих образцах ловушек для неосновных носителей.

Собственная фотопроводимость монокристаллов $p\text{-ZnGeP}_2$ при модулированном светом возбуждении обнаружена в области энергий падающих фотонов $h\nu = (1,77-4,8)$ эв. Ширина запрещенной зоны, найденная по правилу Мосса, равна 2,2 эв. Монокристаллы CdGeP_2 и ZnGeP_2 максимально фоточувствительны в видимой области. Это, возможно, и определит область практического применения этих кристаллов.

8. Изучалось поведение примесей в тройном соединении CdGeP_2 в связи с возможностью практического применения этого материала.

В таблице 2 приведены основные результаты легирования соединения CdGeP_2 различными элементами.

Результаты легирования соединения $CdGeP_2$ различными элементами

Группы периодической системы						Наблюдаемое поведение примесей	Концентрация основных носителей заряда, $см^{-3}$	Подвижность основных носителей заряда, $см^2/век$	Удельное сопротивление, $ом\cdot см$	Энергия ионизации примесей, $Уров., эВ$	Примечание
I	II	III	IV	V	VI						
Au						D					
	Zn					D			$\sim 10^7 \sim 10^8$		Фоточувствительность образцов увеличивается в несколько раз
		Ga				A			$\sim 10^7$		
		In				D	$n = 4 \cdot 10^{12} - 10^{15}$	80 — 130	$10^3 - 10^5$	0,56	Фоточувствительность образцов падает
			Ge			D			$2 \cdot 10^3 - 8 \cdot 10^7$		Растворяется до 10 мол. % германия
			Sn			D					
			Pb			D					
				Sb		D, A	$n = 7 \cdot 10^{15}$	30	50		
				Bi		A	$p = 7 \cdot 10^{14} - 4 \cdot 10^{12}$	25	$10^2 - 4 \cdot 10^3$	0,54	
					Te	D					
Соединение $CdGeP_2$ с неконтролируемыми примесями							$n = 6 \cdot 10^{10} - 8 \cdot 10^{12}$	300	$10^5 - 10^{10}$	0,80	

Видно, что галлий, сурьма и висмут действуют как акцепторы. Золото, индий, цинк, германий, олово, свинец, теллур действуют как доноры. Соединение CdGeP_2 хорошо легируется различными элементами, причем свойства легированных монокристаллов резко зависят от легирующего элемента. Этот эффект, вероятно, связан с тем, что примесные уровни в кристаллах CdGeP_2 с неконтролируемыми примесями залегают глубоко (энергия ионизации примесных уровней в этих кристаллах 0,80 эв при ширине запрещенной зоны 1,8 эв).

При легировании кристаллов CdGeP_2 индием фоточувствительность образцов в области максимума падает, при этом спад фоточувствительности в длинноволновой области становится пологим. Это можно объяснить тем, что возникает энергетический уровень, для прямого фотовозбуждения которого требуется меньшая энергия (0,56 эв), чем для возбуждения через запрещенную зону (1,8 эв). При легировании соединения CdGeP_2 цинком фоточувствительность образцов в области максимума возрастает в несколько раз, что, по видимому, связано с тем, что вводимые атомы цинка образуют донорные центры, которые компенсируют уже имеющиеся акцепторные центры.

Удельное сопротивление, подвижность основных носителей заряда, концентрация носителей заряда, энергия ионизации примесных уровней — все эти величины изменяются при легировании монокристаллов CdGeP_2 , что ведет к изменению свойств кристаллов. Возможность получать монокристаллы соединения $n\text{-CdGeP}_2$ как n — так и p — типа открывает пути для получения $p-n$ переходов в этих кристаллах.

Предпринята попытка объяснить поведение примесей в соединении CdGeP_2 , исходя из близости значений ковалентных радиусов, сходства кристаллических структур, близости значений периодов идентичности.

9. Исследовалась спектральная зависимость коэффициента пропускания в области энергии падающих фотонов $h\nu = (0,5-4,0)$ эв. Измерения проводились на зеркальном монохроматоре ЗМР-2, диспергирующими призмами служили стеклянная и кварцевая призмы. В качестве приемника излучения служило охлаждаемое фотосопротивление PbS . По кривой пропускания определена ширина запрещенной зоны монокристаллов $n\text{-CdGeP}_2$ и

p—ZnGeP₂. Значения ширины запрещенной зоны, найденные по краю поглощения и по спектральному распределению фотопроводимости, совпадают.

10. Исследован спектр отражения от кристаллов p—CdGeP₂ и от стеклообразного CdGeP₂ при 293°K в области 1,6—6 эв. Спектр отражения снимался на двойном монохроматоре ДМР-4. В спектральном распределении коэффициента отражения кристаллов CdGeP₂ было обнаружено два максимума: $\lambda_1=4500\text{Å}$ и $\lambda_2=4850\text{Å}$. Структура спектра отражения кристаллов CdGeP₂ аналогична структуре спектров отражения соединений A³ B⁵ и соединений ZnSiP₂ и ZnSiAs₂.

Таблица 3

	CdGeP ₂	ZnGeP ₂
Ширина запрещенной зоны, эв	1,8	2,2
Термический коэффициент ширины запрещенной зоны, эв. град. ⁻¹	$3 \cdot 10^{-4}$	
Энергия ионизации примесных уровней, эв.	0,56 (дон.) 0,80 (дон.) 0,53 (акц.)	
Концентрация носителей заряда при 300 °K; м ⁻³	$n = 6 \cdot 10^{16} - 7 \cdot 10^{21}$ $p = 7 \cdot 10^{20} - 4 \cdot 10^{21}$	$p = 3 \cdot 10^{17}$
Подвижность носителей заряда при 300 °K, м ² . в ⁻¹ . сек ⁻¹	дон. $5 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-2}$	
	акц. $2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$
Эффективная масса (теор.)	электр. 0,072	0,096
	дырки 0,13; 0,30	0,16; 0,40
Удельное сопротивление при 300 °K, ом·м	$5 \cdot 10^{-1} - 10^8$	$3 \cdot 10^7$
Коэффициент теплопроводности, вт. м ⁻¹ . град ⁻¹	8,36	4,18

11. Теоретически оценена величина эффективной массы соединений CdGeP_2 и ZnGeP_2 . Электрические, оптические, фотоэлектрические и тепловые измерения дали возможность подсчитать некоторые основные параметры соединений CdGeP_2 и ZnGeP_2 , которые сведены в таблицу 3.

ВЫВОДЫ:

1. Разработан метод синтеза тройных полупроводниковых соединений с резко различающимися давлениями паров компонент, составляющих эти соединения. Впервые получены монокристаллы полупроводникового соединения CdGeP_2 из стехиометрического расплава и из газовой фазы.

Впервые получены монокристаллы ZnGeP_2 из стехиометрического расплава, из расплава-раствора, из газовой фазы.

2. Создана универсальная установка, позволяющая осуществлять синтез и кристаллизацию широкого круга сложных полупроводниковых соединений различными методами. Предусмотрена возможность совмещения синтеза и кристаллизации. В установке широко используются элементы автоматики и электроники для регулирования процессов кристаллизации.

3. Проведены некоторые физико-химические исследования соединений CdGeP_2 и ZnGeP_2 . Установлена возможность значительного отклонения соединения CdGeP_2 от стехиометрического состава по линии разреза $\text{CdGeP}_2\text{—Ge}$. Получено в стеклообразном виде соединение CdGeP_2 .

Химический анализ полученных образцов соединения CdGeP_2 подтвердил стехиометрическое соотношение элементов в этих образцах.

4. Измерены коэффициенты теплопроводности соединений CdGeP_2 и ZnGeP_2 .

5. Исследована температурная зависимость электропроводности, коэффициента Холла и подвижности носителей заряда как в кристаллах $n\text{—CdGeP}_2$, так и в кристаллах $p\text{—CdGeP}_2$.

На основе анализа температурного хода подвижности носителей заряда сделан вывод о роли процессов рассеяния, ограничивающих подвижность носителей заряда в соединении SnGeP_2 . Этот анализ дает возможность сде-

лать вывод о том, что подвижность носителей заряда в монокристаллах CdGeP_2 в значительной степени зависит от кристаллических несовершенств.

Дальнейшее совершенствование технологии должно привести к получению образцов с большой подвижностью.

6. Обнаружена фотопроводимость монокристаллов $n\text{-CdGeP}_2$ и $p\text{-ZnGeP}_2$. По краю оптического пропускания и спектральной зависимости фотопроводимости измерена ширина запрещенной зоны соединений $n\text{-CdGeP}_2$ и $p\text{-ZnGeP}_2$.

По смещению максимума фотопроводимости оценена величина термического коэффициента ширины запрещенной зоны. Установлено, что монокристаллы $n\text{-CdGeP}_2$ и $p\text{-ZnGeP}_2$ максимально фоточувствительны в видимой области, что, возможно, и определит область практического применения этих кристаллов.

7. Проведено легирование кристаллов CdGeP_2 различными элементами с целью выяснения влияния примесей на свойства соединения. Получены монокристаллы соединения CdGeP_2 как $n\text{-}$, так и $p\text{-}$ типа. Предпринята попытка объяснить поведение некоторых примесей в тройном полупроводниковом соединении CdGeP_2 , где разномобразные возможных позиций примесного атома в халькопиритной решетке усложняет механизм образования донорных и акцепторных примесей. Определена энергия ионизации некоторых примесных уровней. Показано, что электрические, оптические и фотоэлектрические свойства монокристаллов CdGeP_2 резко изменяются при легировании соединения различными элементами.

8. Теоретически оценено значение эффективных масс электронов и дырок для соединений CdGeP_2 и ZnGeP_2 .

9. Исследованы спектры отражения кристаллов CdGeP_2 . Общее сходство в характере спектра отражения в CdGeP_2 и A^4 , A^3 , B^5 и некоторых A^2 , B^4 , C^5_2 свидетельствуют об аналогии их зонных структур.

Вместе с тем открываются новые интересные особенности тройных соединений, обусловленные тем, что эти соединения состоят из трех атомов, различных по химической природе. Оригинальное сочетание многих физических и физико-химических свойств в этих веществах, отличающие их от ранее известных полупроводников, по

мере розвитку досліджень, дає все більші надії на їх широке і різноманітне практичне застосування.

Основні результати роботи були додані на XXI науковій конференції ЛІСИ (Ленінград, 1963), на наукових семінарах лабораторії хімії напівпровідників ФТІ ім. А. Ф. Іоффе АН СРСР (Ленінград, 1962 — 1966 гг.), на семінарі кафедри напівпровідникових матеріалів Ленінградського політехнічного інституту (1963 г.), на III Всесоюзному зібранні по напівпровідниковим з'єднанням (Кишинев, 1963), на наукових конференціях КГПІ ім. Горького (1961—1966 гг.), а також представлені в трудах:

1. Н. А. Горюнова, І. І. Тычина. «Одержання та деякі властивості нових напівпровідникових сполук $CdGeP_2$ і $ZnGeP_2$ ». Тезиси доповідей отчетно-науковій конференції КГПІ ім. Горького, 1963.

2. Цзян Бин-си, І. І. Тычина, Э. О. Османов, Н. А. Горюнова. «Некоторые свойства соединений $A^2V^4C^5_2$ ». Сб. «Фізика». Л., Изд. ЛІСИ, 1963.

3. І. І. Тычина, В. М. Коновалов. «Про можливість використання деяких нових напівпровідників у сонячних батареях». Тезиси доповідей отчетно-науковій конференції КГПІ ім. Горького, 1964.

4. І. І. Тычина. «Некоторые свойства полупроводникового соединения $CdGeP_2$ ».

Матеріали доповідей I науково-технічної конференції КГПІ, Кишинев, 1965.

5. В. П. Чернявський, І. І. Тычина, В. М. Коновалов «Удосконалення установки для вимірювання теплопровідності напівпровідників». Тезиси доповідей отчетно-науковій конференції КГПІ ім. Горького, 1965.

6. І. І. Тычина, В. П. Чернявський, В. С. Коваль «Дослідження деяких термомагнітних ефектів в напівпровідниковій сполуці $CdGeP_2$ та в системі $CuInTe_2-2CdTe$ ». Тезиси доповідей отчетно-науковій конференції КГПІ ім. Горького, 1965.

7. І. І. Тычина, В. Г. Федотов, В. К. Митюрєв, В. П. Чернявський, А. Г. Бычков. «Універсальна установка для синтезу і кристалізації напівпровідникових речовин». ПТЭ (в печати), 1966.

8. Н. А. Горюнова, И. И. Тычина, Р. Ю. Хансеваров. «Некоторые фотоэлектрические свойства монокристаллов CdGeP_2 ». ФТТ (в печати), 1966.

9. И. И. Тычина, Н. А. Горюнова, В. Г. Федотов. «Про домішки в CdGeP_2 ». Тезисы докладов отчетно-научной конференции КГПИ им. Горького, 1966.

10. И. И. Тычина, И. М. Воскобойникова. «Деякі оптичні і фотоелектричні властивості ZnGeP_2 ». Тезиси докладов отчетно-научной конференции КГПИ им. Горького, 1966.

Монокристаллы соединения CdGeP_2 были экспонированы на Выставке достижений народного хозяйства СССР в 1965 году. (г. Москва) — свидетельство № 72052.
