

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

В.Г. ФЕДОТОВ

На правах  
рукописи

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛУПРОВОДНИ-  
КОВОГО СОЕДИНЕНИЯ  $CdGe\beta$  В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ И  
СТЕКЛОБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ

/01,049 - физика полупроводников и диэлектриков/

**Автореферат**  
диссертации на соискание ученой  
степени кандидата физико-матема-  
тических наук

КИЕВ - 1970

НБ НПУ  
імені М.П. Драгоманова



100313999

Работа выполнена в Ордена Ленина Физико-техническом институте им.А.Ф.Иоффе АН СССР и Киевском Государственном педагогическом институте им.А.М.Горького

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор Н.А.ГОРДНОВА,  
кандидат технических наук и.о.профессора В.К.МИТЮРЕВ.

Официальные оппоненты:

член-корреспондент АН МССР доктор технических наук, профессор С.И.РАДАУЦАН,  
кандидат физико-математических наук Г.В.ЛАШКАРЕВ.

Диссертация направлена на отзыв в Институт физики АН АзССР.

Автореферат разослан "17" февраля 1970 г.

Защита состоится "16" апреля 1970 г. на заседании Ученого Совета физико-математического факультета Киевского Государственного педагогического института им.А.М.Горького (Киев-30, Бульвар Шевченко, 22/24, Ученому секретарю Совета).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке КГПИ им.А.М.Горького.

С расширением области применения полупроводниковых приборов растет потребность в новых полупроводниковых материалах. Поиски новых полупроводниковых материалов привели к открытию соединений типа  $A^2B^4C_2^5$ . Соединения этого типа являются ближайшими аналогами полупроводников  $A^4$  и  $A^3B^5$  и могут рассматриваться как результат поперечного гетеровалентного замещения в катионной подрешетке соединения  $A^3B^5$ .

Исследования полупроводников  $A^2B^4C_2^5$  подтверждают сходство их физических свойств и зонных структур с соединениями  $A^3B^5$ . Однако, своеобразное сочетание физических и физико-химических свойств, отличающее соединения типа  $A^2B^4C_2^5$  от ранее известных полупроводников, позволяет надеяться на их широкое и разнообразное практическое применение.

Одной из важных задач современных исследований заключается в изучении проблемы "порядок - беспорядок" для всех классов полупроводниковых веществ. Соединения типа  $A^2B^4C_2^5$  представляют для этого весьма удобный объект, давая возможность изучать физические и физико-химические свойства полупроводников при различных степенях разупорядочения, соответствующих структурам халькопирита, доменной структуре, структуре сфелерита и, наконец стекла.

Целью настоящей работы было получение и исследование свойств полупроводникового соединения  $Cd_2GeP_2$  в кристаллическом и стеклообразном состоянии. Нам представлялось, что сравнительные исследования физико-химических, электрических и оптических свойств кристаллического и стеклообразного  $Cd_2GeP_2$  позволит получить сведения о влиянии ближнего и дальнего порядка на полупроводниковые свойства данного материала.

Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения.

В главе первой приводятся литературные данные о методах получения тройных фосфидов типа  $A^2B^4P_2$ . Рассматривается кристаллическая структура, упорядочение в структуре и ближний порядок соединений типа  $A^2B^4C_2^5$ .

Содержится обзор теоретических и экспериментальных работ по исследованию электронных свойств полупроводниковых соединений типа  $A^2B^4C_2^5$ . Приводятся результаты изучения зонной структуры, механизмов рассеяния, носителей тока и излучательной рекомбинации в соединениях этого типа.

Дается общая характеристика халькогенидных полупроводниковых стекол и новых стекол с тетраэдрическими ковалентными связями.

Сравниваются физические свойства полупроводниковых материалов при переходе кристалл-стекло. Отмечается, что полупроводниковое соединение  $CdGeP_2$  в кристаллическом состоянии изучено сравнительно мало, а в стеклообразном состоянии не изучалось вообще.

Во второй главе изложены экспериментальные данные по получению кристаллических и стеклообразных образцов  $CdGeP_2$  и исследованию их физико-химических свойств.

Синтез соединения  $CdGeP_2$  осуществлялся по методу, предложенному Тычиной И.И. (автореферат кандидатской диссертации, Киев, 1966 г.). Этот метод использовал идею двухтемпературного синтеза. Характерной особенностью метода является не стационарное распределение температур, а изменение температуры в различных зонах печи во времени. Температурный

режим синтеза выбирался с учетом кинетики давления паров в ампуле. Вероятность взрыва при таком синтезе сводится к минимуму, так как давление паров в ампуле регулируется.

Монокристаллические образцы соединения  $CdGeP_2$  получены методом направленного охлаждения стехиометрического расплава при постоянном градиенте температур вдоль слитка. Этим методом получены кристаллы  $CdGeP_2$  в виде крупноблочных и монокристаллических слитков размером  $5 \times 10 \times 40$  мм.

Для получения монокристаллов  $CdGeP_2$  нами сконструирована и изготовлена установка, которая дает возможность с большой точностью поддерживать заданную разность температур на концах ампулы, создавать линейное распределение температуры вдоль слитка, автоматически снижать температуру в печи согласно выбранному режиму, варьировать температурные режимы кристаллизации для выбора оптимальных условий выращивания монокристаллов данного соединения.

Метод направленной кристаллизации использован для получения кристаллов  $CdGeP_2$ , легированных мышьяком, галлием, сурьмой, цинком, висмутом, германием и индием.

Стеклообразные образцы соединения  $CdGeP_2$  получают при закалке стехиометрического расплава в тонкостенных кварцевых ампулах диаметром не более 4 мм. Наибольшие размеры стеклообразных слитков (длиной 10–12 см, диаметром 3–4 мм) получают при перегреве расплава на  $30^{\circ}$ – $50^{\circ}$  выше точки плавления вещества и при закалке в водном растворе поваренной соли со льдом.

В этой же главе приводятся данные физико-химического анализа кристаллического и стеклообразного  $CdGeP_2$ . Прове-

дено рентгеноструктурное, термографическое и электронномикроскопическое исследование полученных материалов и проведены измерения плотности и микротвердости.

Рентгеноструктурные исследования проводились на установке УРС 50 ИМ и РКД-57,3 на порошковых образцах. Высокотемпературные рентгеновские исследования проводились в порошковой камере "Unicum Instruments" диаметром 190 мм на излучении  $Cu K\alpha\beta$ .

Исследованиями установлено, что соединение  $CdGeP_2$  в основном кристаллизуется в структуре халькопирита  $E_1^1$ , пространственная группа  $I42d (D_2^{12})$ . При охлаждении расплава со скоростью порядка 50-70 град. сек.<sup>-1</sup> образуется кристаллическая фаза со структурой сфалерита  $B_3$ , пространственная группа  $T_d^2$ . При определении периодов кубической фазы оказалось, что эти периоды меньше рассчитанных. Появление более плотной разупорядоченной структуры  $CdGeP_2$  по сравнению с упорядоченной кажется неожиданным и непонятным. Предполагается, что в случае  $CdGeP_2$  в процессе получения разупорядоченной модификации состав смещается в сторону  $CdP_2$ . Переход сфалерит-халькопирит в соединении  $CdGeP_2$  происходит при температуре выше 400°C.

На рентгенограмме стеклообразного  $CdGeP_2$  наблюдаются два диффузных гало. Анализ радиального распределения электронной плотности стекла и межатомных расстояний в кристалле свидетельствует о близком сходстве в расположении атомов в пределах первой координационной сферы в стекле и кристалле.

Термический анализ стеклообразного  $CdGeP_2$  производился на пирометре ФПК-56. Интервал размягчения стеклообраз-

ного  $CdGeP_2$  лежит в области температур  $475^{\circ}C-500^{\circ}C$ , а кристаллизация происходит почти мгновенно при температуре  $510^{\circ}C$ . Перегрев, за счет выделяющегося тепла достигает  $115^{\circ}$ . Столь большой перегрев объясняется наличием большого числа упорядоченных участков в стеклообразном  $CdGeP_2$ . Плавление кристаллов происходит при температуре около  $800^{\circ}C$ .

Электронномикроскопические исследования сколов кристаллов и стекол проводились методом реплик на электронных микроскопах ЭМ5 и ВЭ-242А "Tesla". Исследования проводились на 10 образцах. С каждой реплики делалось не менее 15 снимков, из которых выбирались наиболее характерные.

Электронномикроскопические исследования поверхностей сколов стеклообразных образцов позволили обнаружить каплевидные области, проследить за изменением их размеров с отжигом образцов и переход стекла в кристаллическую структуру.

Плотность кристаллического и стеклообразного  $CdGeP_2$  определялась пикнометрическим методом при комнатной температуре. Исследования показали, что плотность стекла больше плотности кристалла. С отжигом плотность стекла монотонно уменьшается, приближаясь к плотности кристаллического

В таблице I представлены некоторые физико-химические свойства кристаллического и стеклообразного  $CdGeP_2$ .

Третья глава посвящена исследованию некоторых кинетических эффектов кристаллического со структурой халькопирита и стеклообразного  $CdGeP_2$ . Удельная электропроводность, коэффициент Холла, дифференциальная термоэдс, теплопроводность и тепловое расширение исследовались на образцах, выре-

занных из средней части слитки в форме прямоугольного параллелепипеда с размерами  $1 \times 3 \times 10$  мм<sup>3</sup>. Рассмотрен вопрос о создании надежных невыпрямляющих контактов. Омические контакты к кристаллическим образцам  $CdGeP_2$  получены вплевлением олова в инертной среде. Электрический контакт на стеклообразных образцах  $CdGeP_2$  осуществлялся при помощи аквадэга.

Описана методика измерения электропроводности, коэффициента Холла и дифференциальной термоэдс на высокоомных образцах.

Холловское напряжение на кристаллических и стеклообразных образцах измерялись с помощью установки ИИХ-1 /измеритель напряжения Холла/ в переменном магнитном и электрическом полях.

Для измерения дифференциальной термоэдс была создана специальная установка. Основной задачей при разработке измерительной установки для высокоомных образцов явилось исключение всех паразитных сигналов, обусловленных внешними полями. В ней использован компенсационный метод измерения постоянных напряжений, как наиболее точный метод.

Изучалось поведение примесей в кристаллическом и стеклообразном  $CdGeP_2$ . Установлено, что в кристаллическом  $CdGeP_2$  галлий, сурьма, висмут действуют как акцепторы. Золото, индий, олово, свинец, цинк, германий, теллур как доноры. Предпринята попытка объяснить поведение примесей в кристаллическом  $CdGeP_2$  исходя из близости значений ковалентных радиусов, сходства кристаллических структур, близости значений периодов идентичности. Примеси, вводимые в расплав  $CdGeP_2$  из которого получали стеклообразные образцы,



не изменяли типа проводимости стекла. По знаку термоэдс стеклообразный  $CdGeP_2$  имеет р-тип проводимости.

Исследована температурная зависимость электропроводимости и эффекта Холла на монокристаллах  $n-CdGeP_2$  с неконтролируемыми примесями и р -  $CdGeP_2$  легированного Ga в интервале температур 290°К - 500°К.

В образцах  $n-CdGeP_2$  электропроводность монотонно возрастает с изменением температуры от 290°К до 450°К. При температурах выше 450°К электропроводность слабее зависит от температуры.

Коэффициент Холла в исследованном интервале температур изменяется монотонно. Для температур от 290°К до 450°К зависимость  $\lg R = f(T)$  имеет почти линейный характер. В высокотемпературной области наблюдается отклонение упомянутой зависимости от линейной.

Оценена энергия ионизации примесных уровней, которая оказалась равной 0,43 эв. Предполагается, что сравнительно малая концентрация носителей заряда связана, по-видимому, с частичной компенсацией примесных уровней. Некоторым подтверждением наличия компенсированных примесей является резкое падение  $\sigma$  и рост  $R$  с понижением температуры, а также малая подвижность электронов.

В образцах р -  $CdGeP_2$  в исследованном интервале температур зависимость  $\lg \sigma = f(T)$  имеет почти линейный характер. Коэффициент Холла с понижением температуры монотонно

растет. Проводимость во всем исследованном интервале температур примесная с одним сортом носителей заряда. Определена энергия активации акценторов равная 0,55 эв. из прямолинейного участка кривой  $\lg(RT^{3/2}) = f(\frac{10^3}{T})$ .

На основании температурного хода холловской подвижности можно предположить, что у кристаллов  $n$  - и  $p$  -  $CdGeP_2$  со структурой халькопирита в исследованном интервале температур превалирует рассеяние зарядов на акустических колебаниях решетки.

Проведены измерения температурной зависимости электропроводности в интервале /500<sup>0</sup>К - 840<sup>0</sup>К/ и коэффициента Холла при 500<sup>0</sup>К на стеклообразных образцах  $CdGeP_2$ .

Температурная зависимость электропроводности в исследованном интервале подчиняется экспоненциальной зависимости. Из зависимости  $\lg\sigma = f(\frac{10^3}{T})$  оценена энергия активации носителей тока стеклообразного  $CdGeP_2$ , которая оказалась равной 1,1 эв. Исследовано влияние примесей на проводимость стеклообразного  $CdGeP_2$ . Элементы галлий, индий, германий, сурьма, висмут не вызывают существенного изменения ни величины электропроводности, ни энергии активации носителей тока.

Концентрация электронов при 500<sup>0</sup>К в стеклообразном  $CdGeP_2$  равна  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Подвижность носителей тока, вычисленная, как произведение постоянной Холла на удельную электропроводность, составляет величину порядка  $10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{в}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Следует отметить, что знак носителей заряда, определенный по знаку термоэдс / $p$ -тип/ и по знаку эффекта Холла / $n$  - тип/ не совпадает. Отрицательный знак постоянной Холла возможно обусловлено наличием областей, в которых произошла частичная кристаллизация

и соответственно возросла проводимость.

Измерена термоэдс на кристаллических и стеклообразных образцах в интервале температур  $290^{\circ}\text{K} \mp 500^{\circ}\text{K}$ .

Для кристаллических образцов *n* - и *p* - типа коэффициент термоэдс монотонно падает с повышением температуры. Оценена величина эффективной массы плотности состояний  $m_n^* = 0,038m_0$ ,  $m_p^* = 0,14m_0$  при  $500^{\circ}\text{K}$  в предположении невырожденного полупроводника и преобладания рассеяния на акустических колебаниях решетки.

Для стеклообразного  $\text{CdGeP}_2$  коэффициент термоэдс слабо зависит от температуры и имеет линейный характер. Считая, что стеклообразный  $\text{CdGeP}_2$  является собственным полупроводником и предположив, что характер рассеяния дырок и электронов один и тот же было рассчитано отношение подвижностей, которое оказалось равным 0,083.

Измерения теплопроводности кристаллического и стеклообразного  $\text{CdGeP}_2$  проведены динамическим методом при комнатной температуре. Измерения показали, что теплопроводность стекла почти в пять раз меньше теплопроводности кристалла.

Измерения температурной зависимости относительного удлинения проводилось на кварцевом dilatометре в атмосфере аргона в области температур  $20^{\circ}\text{C} - 550^{\circ}\text{C}$  для кристаллических образцов и  $20^{\circ}\text{C} - 450^{\circ}\text{C}$  для стеклообразных. Погрешность измерения в этом интервале температур составляет 1-1,5%.

Между коэффициентом теплопроводности и коэффициентом термического расширения кристаллического и стеклообразного  $\text{CdGeP}_2$  имеется определенная корреляция; возрастание теплопроводности при переходе от стеклообразного к кристаллическому  $\text{CdGeP}_2$ .

ведет к уменьшению коэффициента термического расширения, что находится в согласии с представлениями о влиянии степени выгармоничности тепловых колебаний атомов, связанной с соотношением различных видов сил межатомной связи.

Зная значение постоянной решетки и коэффициент термического расширения, оценена величина температуры Дебая для кристаллического  $CdGeP_2$  со структурой халькопирита  $\Theta = 340^\circ K$ .

В четвертой главе изложены результаты исследований оптических свойств и излучательной рекомбинации кристаллического и стеклообразного  $CdGeP_2$ .

Приводится краткий обзор теоретических работ по оптическим свойствам полупроводниковых кристаллов и стекол вблизи края собственного поглощения.

Описана методика исследования спектров поглощения кристаллического и стеклообразного  $CdGeP_2$ .

Первоначально коэффициент поглощения вычислялся на основе экспериментально найденных величин прозрачности  $T_1$  и  $T_2$  двух плоскопараллельных пластинок и толщины образцов  $d_1$  и  $d_2$ . Для определения более точных значений коэффициента поглощения проводились измерения прозрачности и коэффициента отражения на одном образце.

Исследования пропускания кристаллов проводилось на двойном монохроматоре ДМР-4 и зеркальном монохроматоре ЭМР-3. Спектры пропускания стеклообразных образцов вблизи края собственного поглощения проводились на монохроматоре ИКС-14. В диапазоне от 2 мкм до 21 мкм исследования пропускания стеклообразных образцов производились на монохроматоре UR - 10 с автоматической сменой призм.

Исследование коэффициента поглощения проводилось при естественном свете в области энергии фотонов  $1,3 \pm 1,82$  эв для кристаллических образцов и  $0,4 \pm 1,0$  эв для стеклообразных. Максимальное значение коэффициента поглощения достигает величины  $3 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  для кристаллических образцов и  $5 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$  для стеклообразных.

Анализ кривой поглощения для кристаллического  $\text{CdGeP}_2$  показал, что при значениях коэффициента поглощения  $\alpha > 2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  наблюдается линейный участок, описываемый зависимостью  $\alpha^2 \sim (h\nu - E_g)h$  где  $E_g$  - ширина запрещенной зоны. Экстраполяция  $\alpha = 0$  дает величину  $E_g = 1,73$  эв. С целью определения точного значения  $E_g$  были построены графики зависимости  $\alpha = f(h\nu - E_g)$  при разных предполагаемых значениях ширины запрещенной зоны. Анализ показал, что точки лучше всего ложатся на прямую при  $E_g = 1,73$  эв. Эта величина и была принята за ширину запрещенной зоны кристаллического  $\text{CdGeP}_2$  со структурой халькопирита при  $300^\circ\text{K}$ .

По кривым пропускания был определен температурный коэффициент смещения ширины запрещенной зоны, который оказался равным  $3 \cdot 10^{-4}$  эв.град. $^{-1}$

За оптическую ширину запрещенной зоны стеклообразного  $\text{CdGeP}_2$  была принята энергия фотона  $0,9$  эв. соответствующая коэффициенту поглощения  $\alpha = 3 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$  при температуре  $300^\circ\text{K}$ , а при температуре  $100^\circ\text{K}$   $E_g = 0,98$  эв.

Структура спектров ИК - пропускания стеклообразного  $\text{CdGeP}_2$  в области от  $2$  мкм до  $21$  мкм сравнительно проста. Наблюдается две полосы поглощения, первая у  $14$  мкм, вторая начинается у  $20,5$  мкм. Детальное изучение этих полос поглощения

представляет интерес и должно послужить предметом дальнейших исследований.

Изучение излучательной рекомбинации кристаллических и стеклообразных образцов  $CdGeP_2$  проводились при  $80^\circ K$ . Источником возбуждения служил луч от импульсной электронной пушки с энергией электронов до 25 кэВ. длительность импульсов могла меняться от 0,1 до 1,0 мксек.

Исследовались кристаллы с неконтролируемыми примесями и легированные галлием, индием, висмутом, сурьмой и цинком. На всех кристаллах наблюдается только примесное излучение. Энергия активации примесных уровней лежит в пределах 0,4–0,5 эВ от ближайшей зоны. Эти данные хорошо сошлассуются с данными электрических измерений. максимум излучения стеклообразного  $CdGeP_2$  лежит при энергии 1,4 эВ. Спектр занимает широкий диапазон энергий, а его полуширина значительно превышает  $kT$ . С отжигом максимум излучения смещается в область больших энергий, а полуширина линий заметно сужается. Интенсивность излучения стеклообразных образцов связывается со структурными изменениями в стекле при отжиге.

Делается предположение, что ответственными за излучательную рекомбинацию в стеклообразном  $CdGeP_2$  являются упорядоченные области, которые всегда имеются в стекле.

Длительный отжиг при  $T=500^\circ C$  позволил получить из стеклообразного материала кристаллический. Спектр излучательной рекомбинации такого образца имеет максимум при энергии

$h\nu = 1,57$  эВ. Обращает на себя внимание малая полуширина основной линии  $\Delta\lambda \sim 5kT$

Энергетический квантовый выход излучения по отношению к вышедшему из кристалла излучению составляет для лучших монокристаллов 0,05%, для стеклообразных образцов квантовый выход  $\approx 10^{-4}\%$ .

Основные физические свойства соединения  $CdGeP_2$  в кристаллическом и стеклообразном состоянии представлены в таблице 2.

В заключение отметим, что изучение соединения  $CdGeP_2$  представляет не только теоретический интерес. Можно представить себе приборы, использующие существенную разницу в ширине запрещенной зоны и в других свойствах вещества, находящегося в разных состояниях кристаллическом и стеклообразном.

Возможность получать монокристаллы соединения  $CdGeP_2$  как  $n$  - так и  $p$  - типа открывает пути для получения  $p$ - $n$  переходов в этих кристаллах.

Кристаллический  $CdGeP_2$  по ширине запрещенной зоны /1,73 эв/ может иметь значительные преимущества в применении его как материала для солнечных батарей.

Стеклообразный  $CdGeP_2$  благодаря хорошему пропусканию в ИК - области может быть использован для получения светофильтров с краем полосы пропускания 1,4 мкм.

Кристаллический  $CdGeP_2$  может представлять перспективный материал для нелинейной оптики. Исследования показали, /авторсферат канд. диссертации Шпеньков Г.П., Ленинград, 1968г./ что в этом соединении абсолютное значение нелинейной восприимчивости для генерации второй гармоники на несколько порядков превосходит ту же величину для любого из известных в настоящее время нелинейных оптических материалов.

## ВЫВОДЫ:

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

2. Разработан эффективный метод получения монокристаллических и стеклообразных образцов полупроводникового соединения  $CdGeP_2$  из стехиометрического расплава.

3. Проведены некоторые физико-химические исследования соединения  $CdGeP_2$  в кристаллическом и стеклообразном состоянии. При изучении структуры кристаллического  $CdGeP_2$  впервые получены сведения о характере перехода структуры халькопирита в структуру сфалерита.

Установлено близкое сходство в расположении атомов в пределах первой координационной сферы в стекле и кристалле.

4. Исследования некоторых кинетических эффектов позволили впервые проследить за изменением удельной электропроводности, концентрации носителей заряда, подвижности, дифференциальной термоэдс и теплопроводности при переходе полупроводникового соединения  $CdGeP_2$  из кристаллического в стеклообразное состояние.

5. Ширина запрещенной зоны полупроводникового соединения  $CdGeP_2$  при переходе из кристаллического со структурой халькопирита в стеклообразное состояние уменьшается на 0,83 эв.



6. Проведены исследования рекомбинационного излучения при возбуждении быстрыми электронами на кристаллическом и стеклообразном  $CdGeP_2$ . На монокристаллических образцах, выращенных методом направленного охлаждения, обнаружено только примесное излучение.

Впервые на нехалькогенидных стеклах наблюдались спектры рекомбинационного излучения. Предполагается, что ответственными за излучательную рекомбинацию в стеклообразном  $CdGeP_2$  являются упорядоченные области, которые обнаружены в стекле.

Основные результаты выполненной работы были доложены:

1. На совещании по химии фосфидов с полупроводниковыми свойствами, Новосибирск, 1967 г.
2. На Международном симпозиуме по вопросам химической связи в полупроводниках, Минск, 1967 г.
3. На отчетно-научных конференциях Киевского Государственного педагогического института им. А.М. Горького, 1966-1968 гг.
4. На третьей и четвертой научно-технической конференции Кишиневского политехнического института им. Сергея Лаза, Кишинев, 1967-1968 гг.
5. На научном семинаре лаборатории химии полупроводников ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, Ленинград, 1968 г.

Основное содержание диссертации опубликовано в печатных работах:

1. Тычина И.И., Федотов В.Г., Митурев В.К., Чернявский В.П., Бычков А.Г., "Универсальная установка для синтеза и кристаллизации полупроводниковых веществ", ПТЗ, № 2, 1967.
2. Тычина И.И., Коновалов В.М., Федотов В.Г., Коваль В.С. "Процессы рассеяния в кристаллах  $n-CdGeP_2$ ", Тезисы докладов отчетно-научной конференции КППИ им. Горького, 1967 г., (на укр. яз.).

3. Горюнова Н.А., Тычина И.И., Федотов В.Г., Иванова И.М., "О стеклообразовании  $CdGeP_2$ ", Тезисы докладов отчетно-научной конференции КПИИ им.Горького, 1967 г. (на укр. языке).

4. Горюнова Н.А., Тычина И.И., Федотов В.Г., "О поведении некоторых примесей в соединении  $CdGeP_2$ ", Материалы докладов III научно-технической конференции КПИИ им.С.Лазо, Кишинев, 1967 г.

5. Горюнова Н.А., Тычина И.И., Федотов В.Г., "Некоторые свойства полупроводникового соединения  $CdGeP_2$  в кристаллическом и стеклообразном состоянии", Материалы докладов IV научно-технической конференции КПИИ им.С.Лазо, Кишинев, 1968 г.

6. Тычина И.И., Федотов В.Г., Иванова И.М., "Свойства полупроводникового соединения  $CdGeP_2$  в кристаллическом и стеклообразном состоянии", Тезисы докладов Международного симпозиума по химической связи в полупроводниках, Минск, 1967 г.

7. Горюнова Н.А., Рывкин С.М., Шпенёков Г.П., Тычина И.И., Федотов В.Г., "Оптические свойства кристаллического и стеклообразного  $CdGeP_2$ ", *Phys. stat. Solids*, 28, 489, 1968 г.

8. Федотов В.Г., Василенко В.П., Тычина И.И., "Электронно-микроскопические исследования полупроводникового соединения  $CdGeP_2$ ", Третий всесоюзный симпозиум по полупроводникам сложного состава, Ужгород, 1969 г, Тезисы докладов, изд-во АН СССР, г. Москва.

9. Федотов В.Г., Леонов Е.И., Ивахно В.Н., Горюнова Н.А., Тычина И.И., "О электронных свойствах стеклообразного  $CdGeP_2$ ", ФТП, № II, 1969 г.

Физико-химические свойства  
соединения  $\text{CdGeP}_2$ .

Таблица 1

		кристалл		стекло
Структура		халькоп.	сферлер.	Положенные дифракционных максимумов на рентгенограммах совпадают с линиями $\text{CdGeP}_2$ - кристалла.
Тип структуры		$F\bar{1}$	$V_3$	
Пространственная группа		$D_{2d}^{12}$	$T_d^2$	
Параметры решетки	$a, \text{Å}$	5740,000	5592	
	$c, \text{Å}$	10775		
	$c/a$	1,877		
$\delta = 2 - c/a$		0,123		
Объем ячейки, $\text{Å}^3$		355,048	177,694	
Плотность, $\text{г/см}^3$	пикном.	4,54		
	рентг.	4,665	4,82	
Микротвердость, $\text{кг/мм}^2$		$H_{100} = 670$	$H_{100} = 650$	$H_{50} = 610$
Температура плавления или размягчения, $^\circ\text{C}$		800		475
Температура перехода сферлита в халькопирит, $^\circ\text{C}$ .		> 400		
Температура кристаллизации стекла, $^\circ\text{C}$		510		

# Физические свойства соединения $\text{CdGe}_2$

Таблица 2.

	кристалл со стрикт. халькопирит	стекло
Ширина запрещенной зоны при 300°K, эВ.	1,73	0,9
Термический коэффициент ширины запрещенной зоны, эВ.град <sup>-1</sup>	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
Тип проводимости	п, р	р
Концентрация носителей заря- да при 300°K, см. <sup>-3</sup>	электр	$2 \cdot 10^{10}$
	дырки	$7,8 \cdot 10^{11}$
Подвижность носителей заряда при 300°K, см <sup>2</sup> .в <sup>-1</sup> .сек. <sup>-1</sup>	электр	60-100
	дырок	10
Коэффициент термоэДС при 370°K, мкВ.град <sup>-1</sup>	1100 (электр)	270
	820 (дырок)	
Эффективная масса	электр	0,038
	дырок	0,14
Энергия ионизации примесных уровней, эВ.	0,43 (дон.) 0,44 (дон.) 0,55 (акцепт)	1,1
Удельное сопротивление при 300°K, ом.см	$2 \cdot 10^7 - 10^6$	$10^{10}$
Коэффициент теплопроводности, вт.м <sup>-1</sup> .град <sup>-1</sup>	$7 \pm 1,5$	$1,6 \pm 0,3$
Средний коэффициент термичес- кого расширения, $10^{-6}$ град <sup>-1</sup>	3,2	5,2
Температура Дебая, °K	340	

Показатель преломления,  $n$  3,6

Абсолютная величина  $n_{36} = 2050$   
 линейной восприимчи-  $n_{14} = 2110$   
 востичи,  $\chi_{\text{НВ}}, \text{век. КДР}$

ВФ 31400 3.11-70 г. Объем I п.л. Зак. 2156 - 150

Книжная типография № 5, Киев, Репина, 4.