

4-49

617/-

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

---

В.П.ЧЕРНЯВСКИЙ

На правах рукописи

ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЯ  
 $\text{CuInTe}_2$  И СПЛАВОВ РАЗРЕЗА  $\text{CuInTe}_2$ - $\text{CdTe}$

/ОГ.049 - физика полупроводников и диэлектриков/

Диссертация написана на русском языке

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Киев - 1972

НБ НПУ



\*100207575\*

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

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор Н. А. ГОРЮНОВА,  
кандидат физико-математических наук, доцент И. И. ТЫЧИНА.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор В. Н. РОМАНЕНКО,  
кандидат физико-математических наук, доцент И. В. ПОТЪКЕВИЧ.

Ведущее предприятие - Ордене трудового Красного Знамени  
институт проблем материаловедения АН УССР.

Автореферат разослан "27" Май 1972 г.

Защита диссертации состоится "6" сентября 1972 г.

на заседании Ученого совета физико-математического факультета Киевского государственного педагогического института им. А. М. Горького /252650, Киев-30, ул. Пирогова, 9/.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

УЧЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА И. И. ТЫЧИНА /И. И. ТЫЧИНА/

Изучение многокомпонентных полупроводниковых материалов является одной из актуальных задач физики полупроводников и имеет важное значение не только для развития науки о твердом теле, но и для расширения круга материалов, используемых в полупроводниковой технике.

Свыше двух десятилетий широко исследуются алмазоподобные бинарные соединения типа  $A^3B^5$  и  $A^2B^6$  и твердые растворы на их основе. Многие из этих материалов уже нашли практическое применение.

В последние годы проводятся исследования тройных алмазоподобных соединений со структурой халькопирита - ближайших изоэлектронных аналогов соединений  $A^3B^5$  и  $A^2B^6$ . Установлено, что соединения типа  $A^2B^4C_2^5$  обладают целым рядом особенно - стей, обусловленных усложнением состава и кристаллической решетки, по сравнению с их изоэлектронными аналогами  $A^3B^5$ . Эти особенности позволяют расширить область применения алмазоподобных полупроводников.

Изучение тройных халькогенидов типа  $A^1B^3C_2^6$  - изоэлектронных аналогов соединений типа  $A^2B^6$  - находится еще в начальной стадии в связи с трудностью их получения в гомогенном состоянии. Кристаллохимическая аналогия соединений  $A^1B^3C_2^6$  и  $A^2B^6$  позволяет с уверенностью рассчитывать на наличие в свойствах соединений типа  $A^1B^3C_2^6$  особенностей, обусловленных замещением "катионов" соединений  $A^2B^6$  двумя сортами элементов - атомов первой и третьей групп Периодической системы элементов.

Получение твердых растворов между соединениями типа  $A^I B^3 C_2^6$  и бинарными соединениями типа  $A^2 B^6$ , обладающими рядом ценных для практического применения свойств, открывает перспективы получения новых разнообразных по своим свойствам полупроводниковых материалов.

Наиболее актуальными задачами при исследовании соединений типа  $A^I B^3 C_2^6$  следует считать изучение диаграмм состояния систем  $A^I - B^3 - C^6$  и сплавов на основе этих соединений с соответствующими бинарными аналогами, разработку методов получения монокристаллических образцов соединений и твердых растворов, исследование их физико-химических и физических свойств.

Такое комплексное изучение соединений типа  $A^I B^3 C_2^6$  и сплавов на их основе позволит наметить пути получения новых полупроводниковых материалов и оценить возможность их применения в технике.

Настоящая работа посвящена получению и комплексному исследованию соединения  $CuInTe_2$  - изоэлектронного аналога  $CdTe$  и твердых растворов разреза  $CuInTe_2 - CdTe$ . Второй компонент разреза - теллуристый кадмий хорошо изучен, обладает интересным сочетанием свойств и широко применяется в полупроводниковой технике. Изучение  $CuInTe_2$  и сплавов указанного разреза проведено с целью выявления характера изменения физических свойств при изменении состава и кристаллической структуры, а также для выяснения возможностей их практического применения.

Данная работа является частью исследований в области многокомпонентных полупроводников, проводимых совместно лабораторией физико-химических свойств полупроводников ордена Ленина ФТИ им. А.Ф.Иоффе АН СССР и отраслевой лабораторией физики

полупроводников Киевского педагогического института им. А.М. Горького. Диссертация состоит из введения, четырех глав и общих выводов.

В первой главе приводятся и анализируются литературные данные о методах получения, физических и физико-химических свойствах тройных халькогенидов типа  $A^I B^3 C_2^6$  и твердых растворов на их основе, изложены вопросы, связанные с механизмом образования и кристаллохимическими особенностями соединений  $A^I B^3 C_2^6$ , рассмотрены закономерности изменения свойств при изменении химического состава соединений.

На основе анализа данных, приведенных в обзоре литературы, делается вывод о том, что тройные фазы  $A^I B^3 C_2^6$  можно рассматривать, как соединения, образующиеся в твердом состоянии при фазовом переходе I-го рода к упорядочению "катионов" в  $\delta$  - фазах бертоллидного типа. В соединениях типа  $A^I B^3 C_2^6$  по мере увеличения атомной массы второго "катиона" происходит закономерное увеличение параметров кристаллической решетки, уменьшение ширины запрещенной зоны, снижение температуры плавления и уменьшение микротвердости. Такие же изменения параметров происходит при замене атомов меди атомами серебра. Подобная корреляция свойств при изменении средней атомной массы атомов является характерной для бинарных алмазоподобных соединений типа  $A^3 B^5$  и  $A^2 B^6$ . При переходе S-Se-Te в соединениях типа  $A^I B^3 C_2^6$  с одинаковыми "катионами" так же, как и в соединениях типа  $A^2 B^6$ , наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны, связанное с уменьшением ионной компоненты химической связи. По физико-химическим и физическим свойствам соединения  $A^I B^3 C_2^6$  занимают промежуточное место между соединениями  $A^3 B^5$

и  $A^2B^6$  в изоэлектронных рядах алмазоподобных соединений. В пользу этого свидетельствует возможность образования твердых растворов в широких интервалах концентраций как с соединениями типа  $A^2B^6$ , так и с  $A^3B^5$ .

Трудность получения однородных образцов соединений типа  $A^1B^3C_2^6$  обусловлена эвтектоидным превращением, происходящим при кристаллизации, в результате чего полученные вещества представляют собой твердые растворы типа  $A^1B^3C_2^6 - B_2^3C_2^6$ , близкие по составу к  $A^1B^3C_2^6$ , содержащие незначительное количество включений второй фазы  $A_2^1C^6$ .

Рассмотрены области существования и свойства твердых растворов на основе соединений типа  $A^1B^3C_2^6$ . Делается вывод о том, что в разрезах  $A^1B^3C_2^6 - A^2B^6$  и  $A^1B^3C_2^6 - A^3B^5$  образуются твердые растворы со структурой сфалерита в сравнительно широких интервалах концентраций со стороны бинарных соединений и очень узкие области растворов со структурой халькопирита вблизи тройных соединений.

Приведен краткий обзор свойств теллуристого кадмия - второго компонента исследуемых сплавов.

К началу наших исследований эффекты переноса в  $CuInTe_2$  были слабо изучены, а в твердых растворах разреза  $CuInTe_2-CdTe$  вообще не исследовались. Отсутствовали данные о структуре энергетических зон соединений типа  $A^1B^3C_2^6$ .

Исходя из анализа литературы, нами поставлены следующие задачи исследования:

1. Произвести физико-химический анализ сплавов разреза  $CuInTe_2-CdTe$ .
2. Разработать методику получения однородных монокристал-

лов  $\text{CuInTe}_2$  и твердых растворов.

3. Исследовать оптические свойства и зонную структуру  $\text{CuInTe}_2$  и сплавов.

4. Исследовать явления переноса в  $\text{CuInTe}_2$  и сплавах.

5. Исследовать фотопроводимость сплавов.

В т о р а я г л а в а посвящена получению и физико-химическому анализу соединения  $\text{CuInTe}_2$  и сплавов разреза  $\text{CuInTe}_2\text{-CdTe}$ . Все материалы для физико-химического анализа были получены сплавлением химических элементов в кварцевых вакуированных ампулах с применением вибрационного перемешивания. Молярное и весовое соотношение компонентов в навесках рассчитывалось в соответствии с выражением  $(\text{CuInTe}_2)_x \cdot (\text{2CdTe})_{1-x}$ .

Установлено, что в интервале концентраций  $0 < x \leq 0,7$  образуются гомогенные твердые растворы, а при составах  $x > 0,7$  - двухфазные сплавы.

Для проведения микроструктурного анализа разработаны селективные травители.

Кривая зависимости микротвердости от состава сплава имеет вид, характерный для твердых растворов на основе алмазоподобных соединений: наблюдается максимум микротвердости при составе сплава  $x = 0,66$ .

Рентгеноструктурное исследование показало, что твердые растворы имеют структуру сфалерита. Дебаеграммы  $\text{CuInTe}_2$  и двухфазных сплавов содержат одну систему линий, соответствующую структуре сфалерита, и дополнительные сверхструктурные линии, свидетельствующие о наличии упорядочения в "катионной" подрешетке. Такой вид дебаеграмм является характерным для тех соединений со структурой халькопирита, в которых отсутствует

тетрагональное сжатие решетки /например,  $ZnSnP_2$  /. Параметры кристаллической решетки "а" и "с" изменяются с составом линейно. Интенсивность сверхструктурных линий убывает при переходе от  $CuInTe_2$  к сплаву  $x = 0,9$ , что может свидетельствовать о постепенном уменьшении степени упорядочения в сплавах. Так как интенсивность сверхструктурных линий в двухфазных сплавах изменяется в соответствии с количественным соотношением фаз, предполагается, что в этих сплавах сосуществуют, переходя одна в другую при изменении состава, упорядоченная и неупорядоченная фазы.

Термограммы однофазных сплавов имеют вид, характерный для твердых растворов, и не содержат никаких дополнительных эффектов ниже точки солидуса. На термограммах сплавов состава  $x \geq 0,9$  и  $CuInTe_2$  имеются дополнительные эффекты, которые могут свидетельствовать о полиморфном превращении, происходящем в твердом состоянии.

По данным термографического, микроструктурного и рентгеноструктурного исследований впервые построена диаграмма состояния разреза  $CuInTe_2-CdTe$ . Диаграмма соответствует случаю образования твердых растворов с их распадом и полиморфным превращением вблизи одного из компонентов.

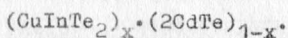
Диаграмма фазового равновесия использовалась для работы режима кристаллизации сплавов. По данным рентгеноструктурного анализа проверялось соответствие заданному составу образцов, приготовленных для исследования физических свойств.

Физико-химические параметры исследованных сплавов приведены в табл. I.



Таблица I

Физико-химические параметры сплавов



Состав x	Параметр крист. решетки		Температура, °C / ± 2°/			Микро- твердость кг/мм <sup>2</sup> / ± 5/
	"a" /±0,002Å/	"c" /±0,005Å/	солид.	лик- вид.	превр.	
CdTe	6,460	-	T <sub>пл.</sub> =	1090	-	60
0,1	6,425	-	1030	1035	-	100
0,2	6,414	-	960	1035	-	140
0,3	6,384	-	900	1000	-	170
0,4	6,350	-	870	965	-	195
0,5	6,328	-	835	934	-	215
0,6	6,297	-	814	897	-	225
0,66	6,284	-	800	872	-	230
0,7	6,270	-	796	860	-	230
0,8	6,255	-	780	827	-	225
0,9	6,220	12,44	760	790	510-550	220
0,95	6,207	12,41	770	795	590-610	215
CuInTe <sub>2</sub>	6,195	12,39	T <sub>пл.</sub> =	790	660	210

Для получения монокристаллов исходных соединений и сплавов была создана установка, позволяющая совмещать процессы синтеза и кристаллизации, в широких пределах варьировать температурно-временные режимы кристаллизации и отжига. Выращивание кристаллов производилось методом направленного охлаждения расплава при вертикальном расположении печи. В печи поддержки -

вался постоянный градиент температуры при помощи электронного терморегулятора.

Перед кристаллизацией температура в печи устанавливалась несколько выше температуры ликвидуса сплава или температуры плавления соединений.

Для предупреждения возгона легколетучих компонентов сплавов в верхней части печи поддерживалась более высокая температура, а фронт кристаллизации перемещался снизу вверх со скоростью 1-2 мм/час. После кристаллизации слитки отжигались при медленном снижении температуры в течение 150-200 час. При указанном режиме обеспечивались условия кристаллизации, близкие к равновесным, и гомогенизация сплавов.

Полученные слитки сплавов состояли из 2-3-х крупных кристаллических зерен.

При выращивании монокристаллов  $\text{CuInTe}_2$  фронт кристаллизации перемещался от верхней части расплава к нижней. Образующиеся при кристаллизации включения  $\text{Cu}_2\text{Te}$  за счет сегрегации по удельному весу перемещались к нижнему концу слитков. Таким образом были получены монокристаллические слитки

$\text{CuInTe}_2$ , в которых свыше 95% объема не содержало включений  $\text{Cu}_2\text{Te}$ .

Так как условия кристаллизации приближались к равновесным, количество образующихся включений  $\text{Cu}_2\text{Te}$  было значительно меньшим /порядка 1-2 объема. %/, чем при охлаждении расплава в режиме выключенной печи.

При закалке  $\text{CuInTe}_2$  путем быстрого погружения тонкостенной ампулы с расплавом в водный раствор  $\text{NaCl}$  стеклооб-

разования не наблюдалось.

В третьей главе изложены результаты исследования оптических свойств и зонной структуры  $\text{CuInTe}_2$  и сплавов.

По положению края фундаментального поглощения оценена ширина запрещенной зоны сплавов. Кривая зависимости ширины запрещенной зоны от состава сплава имеет излом в точке минимума  $x = 0,66$ ;  $E_g = 0,86$  эВ/, что может свидетельствовать об изменении зонной структуры при переходе к сплавам состава  $x > 0,66$ .

Исследование края фундаментального поглощения показало, что ширина запрещенной зоны  $\text{CuInTe}_2$  определяется непрямыми электронными переходами между вершиной валентной зоны и дном зоны проводимости. Ширина запрещенной зоны  $\text{CuInTe}_2$  при комнатной температуре составляет  $0,88 \pm 0,02$  эВ, а температурный коэффициент ширины запрещенной зоны  $\frac{dE_g}{dT} = -2,4 \cdot 10^{-4}$  эВ/К. Энергию фононов, участвующих в не прямых переходах, определить не удалось в связи с наличием дополнительного поглощения вблизи края фундаментального поглощения.

В образцах с концентрацией дырок  $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  около края поглощения обнаружены две полосы поглощения с максимумами, соответствующими энергиям фотонов 0,77 эВ и 0,86 эВ. Вторая полоса поглощения выявляется только при 77 К, так как при комнатной температуре она оказывается в области края фундаментального поглощения. При температуре 77 К максимум первой полосы поглощения смещается на 0,01 эВ в сторону меньших энергий. В образцах с концентрацией дырок  $7,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  величина

дополнительного поглощения возрастает, но смещения максимумов вдоль оси энергий не происходит. Результаты температурного и концентрационного исследования поглощения вблизи края фундаментального поглощения свидетельствуют о наличии в  $\text{CuInTe}_2$  электронных переходов между валентными зонами  $v_3 \rightarrow v_1$  и  $v_3 \rightarrow v_2$ .

Исследование отражения в  $\text{CuInTe}_2$  и сплавах произведено при комнатной температуре в естественном свете в интервале энергий фотонов 0,6-5,7 эВ. Спектр отражения  $\text{CuInTe}_2$  в общих чертах подобен спектру отражения  $\text{ZnSnP}_2$ , в котором также отсутствует тетрагональное сжатие кристаллической решетки, но содержит значительно больше структурных деталей. В спектре имеется два интенсивных максимума при энергиях фотонов 2,30 и 4,33 эВ. По величине коэффициента отражения в области прозрачности  $/h\nu < 0,6$  эВ/ оценена величина показателя преломления и высокочастотной диэлектрической проницаемости  $/n = 3,8 \pm 0,1$  и  $\epsilon_\infty = 14,4 \pm 0,2$  /.

Проведено сопоставление энергий пиков в спектре отражения с энергиями разрешенных прямых переходов, полученных путем теоретического расчета зонной структуры  $\text{CuInTe}_2$  \*.

Структура энергетических зон вычислялась полумпирическим методом псевдопотенциала в симметричных точках зоны Бриллюэна  $\Gamma$ ,  $T$ ,  $N$  и  $P$  без учета спин-орбитального взаимодействия.

Энергетический спектр  $\text{CuInTe}_2$  отличается от энергетических спектров соединений типа  $A^2B^4C_2^5$  и соединений типа

✱

Расчет зонной структуры проведен Ю.И.Полыгаловым.

$AV_2C_6$ , содержащих Cu и Ga, обратным порядком расположения уровней  $\Gamma_5$  и  $\Gamma_4$ , а также малой величиной кристаллического расщепления  $\Delta_{кр.} = 0,02$  эВ/в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна, что обусловлено отсутствием тетрагонального сжатия кристаллической решетки. Уровень  $\Gamma_5$ , образовавшийся за счет спин-орбитального расщепления вершины валентной зоны, находится ниже ее на 1,04 эВ. Абсолютный максимум вершины валентной зоны находится в окрестности точки N.

Дно зоны проводимости находится в точке  $\Gamma$  и отвечает представлению  $\Gamma_1$ . Ближайший к  $\Gamma_1$  уровень в зоне проводимости  $\Gamma_2$  расположен на расстоянии, большем 2 эВ. Полученная зонная модель  $CuInTe_2$  характеризуется непрямыми электронными переходами между вершиной валентной зоны  $v_1$  и дном зоны проводимости.

Вычисленные теоретически энергии прямых электронных переходов имеют значения, близкие к энергиям соответствующих пиков в спектре отражения  $CuInTe_2$ .

В табл.2 приведены некоторые параметры зонной структуры  $CuInTe_2$ , полученные путем теоретического расчета и экспериментально при исследовании отражения, поглощения и явлений переноса.

Некоторое расхождение теоретических и экспериментальных значений энергии электронных переходов может быть обусловлено погрешностями расчета, связанными, в основном, с пренебрежением спин-орбитальным взаимодействием.

Междузонные электронные переходы  $v_3 \rightarrow v_1$  и  $v_3 \rightarrow v_2$ , обнаруженные при исследовании поглощения, происходят, по-ви-

димому, в окрестности точки N зоны Бриллюэна, так как при  $k = 0$  эти переходы являются запрещенными из соображений симметрии.

Таблица 2

Параметры зонной структуры  $\text{CuInTe}_2$

Электронные переходы	Энергии, эВ	
	теоретич.	эксперим.
$E_g \text{ непр.} = E_c(\Gamma_1) - E_{v1}(N_1)$	0,76	0,88
$\Delta \text{ кр.} = E_{v1}(\Gamma_5) - E_{v2}(\Gamma_4)$	0,02	0,022
$E_c(\Gamma_1) - E_{v3}(\Gamma_5)$	1,77	1,78
$E_c(N_1) - E_{v1}(N_1)$	2,45	2,30

По расположению пиков и их относительной интенсивности спектр отражения сплава состава  $x = 0,66$  подобен спектру отражения  $\text{CuInTe}_2$ , а спектр отражения сплава состава  $x = 0,5$  подобен спектру отражения  $\text{CdTe}$ . Это может свидетельствовать о том, что зонная структура сплавов состава  $x \leq 0,5$  качественно подобна зонной структуре  $\text{CdTe}$ , а зонная структура сплавов состава  $x \geq 0,66$  - зонной структуре  $\text{CuInTe}_2$ . Это подтверждается ходом кривой зависимости ширины запрещенной зоны от состава сплава.

В четвертой главе описаны методика и результаты исследования явлений переноса и фотопроводимости в сплавах и соединении  $\text{CuInTe}_2$ .

В табл.3 приведены воспроизводимые результаты измерений электрических, термоэлектрических и тепловых свойств сплавов

Таблица 3

Некоторые физические параметры сплавов разреза  $\text{CuInTe}_2$ - $\text{CdTe}$ 

Состав сплава, x	$\sigma$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	$\rho$ , см <sup>-5</sup> , $\times 10^{-18}$	$\mu$ , см <sup>2</sup> /В·с	$\alpha_0$ , мкВ/К	$\alpha$ , ВТ/м·К	$M$ , К <sup>-1</sup>
$\text{CuInTe}_2$	2,12	0,2	70	+ 700	3,1	$3,5 \cdot 10^{-5}$
0,95	80,0	9,0	50	+ 450	2,8	$3,1 \cdot 10^{-4}$
0,9	116,0	22,0	33	+ 120	2,6	$6,4 \cdot 10^{-5}$
0,8	12,0	4,1	18	+ 200	1,8	$2,7 \cdot 10^{-5}$
0,7	45,0	5,0	30	+ 210	1,3	$1,5 \cdot 10^{-4}$
0,6	27,0	4,3	20	+ 250	1,0	$1,7 \cdot 10^{-4}$
0,5	11,0	5,7	12	+ 320	0,9	$1,2 \cdot 10^{-4}$
0,4	1,70	4,0	2,7	+ 420	0,95	$0,30 \cdot 10^{-4}$
0,3	$2 \cdot 10^{-2}$	-	-	+ 510	1,0	$0,52 \cdot 10^{-6}$
0,2	$4 \cdot 10^{-5}$	-	-	+ 600	1,2	$0,12 \cdot 10^{-5}$
0,1	$2 \cdot 10^{-4}$	-	-	+ 740	1,7	$0,64 \cdot 10^{-7}$
$\text{CdTe}$	$6 \cdot 10^{-6}$	-	-	+ 870	4,0	$1,05 \cdot 10^{-9}$

при комнатной температуре. Сплавы и исходное соединение  $\text{CuInTe}_2$  обладают дырочной проводимостью. Как видно из таблицы, сплавы, близкие по составу к  $\text{CaTe}$  /  $0 < x \leq 0,5$  / имеют низкие значения электропроводности и подвижности дырок, обусловленные частичной компенсацией дырок и их рассеянием на беспорядочной структуре сплава, связанной со статистическим распределением трех сортов атомов /  $\text{Cu}$ ,  $\text{In}$  и  $\text{Cd}$  / в кристаллической решетке, а также на дефектах кристаллической решетки. Дефекты решетки в указанных сплавах, по-видимому, имеют такую же природу, как и в  $\text{CaTe}$ , полученном сплавлением  $\text{Cd}$  и  $\text{Te}$  при неконтролируемом давлении паров над расплавом.

В двухфазных сплавах состава  $x = 0,9$  и  $x = 0,95$  наблюдается значительное возрастание концентрации дырок и увеличение их подвижности, обусловленное, по-видимому, наличием упорядочения.

Зависимость теплопроводности от состава сплава в исследуемом разрезе имеет такой же характер, как и в твердых растворах изовалентного замещения на основе алмазоподобных соединений. Минимальным значением теплопроводности обладает сплав стехиометрического состава  $x = 0,5$ . Максимальную величину параметра термоэлектрической эффективности  $z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa}$  имеет двухфазный сплав состава  $x = 0,95$  /  $z = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  / за счет сравнительно высоких значений электропроводности и дифференциальной термо-э.д.с. Это значение лишь на порядок меньше полученного для твердого раствора  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_0,8 \cdot (\text{Bi}_2\text{Se}_3)_0,2$  наилучшего материала для термогенераторов.

В соединении  $\text{CuInTe}_2$  исследована зависимость concentra-



ции дырок, их подвижности и термо-э.д.с. от условий кристаллизации, легирования и введения избытка одного из компонентов.

Поликристаллические образцы с включениями второй фазы, полученные при охлаждении расплава в режиме выключенной печи, имеют концентрацию дырок  $1,5 \cdot 10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$  с подвижностью от 80 до  $20 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  и величину термо-э.д.с. порядка 200 мкВ/К.

В однофазных монокристаллических образцах стехиометрического состава, полученных направленным охлаждением с последующим отжигом, концентрация дырок снижается на порядок /  $1,3 \cdot 10^{17} - 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  /, а подвижность возрастает до  $100 - 110 \text{ см}^2 / \text{В} \cdot \text{с}$ .

Получить  $\text{CuInTe}_2$  n-типа не удалось ни легированием, ни отклонением от стехиометрии в сторону избытка одного из компонентов. При отклонении от стехиометрии в сторону избытка теллура на 0,5 ат.% концентрация дырок увеличивается до  $7,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Введение 0,5 ат.% избытка меди или индия снижает концентрацию дырок до  $1,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и подвижность - до 50-60  $\text{см}^2 / \text{В} \cdot \text{с}$ , что может быть связано с частичной компенсацией дырок.

При легировании кадмием и цинком получают поликристаллические образцы с большим количеством трещин. Концентрация дырок в них снижается до  $1,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

Легирование элементами 4, 5 и 7 групп периодической системы не влияет на концентрацию дырок, что, по-видимому, связано с отсутствием их растворимости в  $\text{CuInTe}_2$ .

Наличие устойчивой дырочной проводимости в  $\text{CuInTe}_2$  и явления компенсации можно объяснить следующим образом.

Для полупроводников со структурой халькопирита характерно образование вакансий в "анионной" и "катионной" подрешетках. По аналогии с  $\text{CuTe}$  и другими соединениями типа  $\text{A}^2\text{B}^6$  можно предположить, что в полупроводниках типа  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  эффективные заряды "анионов" отрицательные, а "катионов" - положительные. В связи с этим вакансии в узлах "анионов" должны создавать донорные уровни, а вакансии в узлах "катионов" - акцепторные уровни.

Как показывает диаграмма состояния разреза  $\text{Cu}_2\text{Te} - \text{In}_2\text{Te}_3$ , соединение  $\text{CuInTe}_2$  имеет одностороннюю область гомогенности /в сторону избытка  $\text{In}_2\text{Te}_3$ /. Избыток теллура в кристалле приводит к "залечиванию" вакансий в анионной подрешетке и возрастанию количества вакансий в катионной подрешетке, являющихся акцепторами. При введении избыточных атомов  $\text{In}$  и  $\text{Cu}$  увеличивается количество вакансий в подрешетке теллура, что приводит к возрастанию концентрации донорных центров и частичной компенсации дырок. Оценка глубины залегания акцепторных уровней показывает, что они являются водородоподобными.

Исследование температурной зависимости кинетических коэффициентов в  $\text{CuInTe}_2$  показало, что при любой концентрации дырок инверсии знака постоянной Холла  $R_x$  не происходит при нагревании до температуры 770 К, а температура наступления смешанной проводимости увеличивается с ростом концентрации дырок в образцах. При температурах 77-120 К кривая  $R_x / \frac{10^3}{T}$  имеет наклон, соответствующий энергии активации 0,022 эВ. В образцах с избыточным содержанием меди и концентрацией дырок  $1,2 \cdot 10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$  значение постоянной Холла почти не изменяется в интервале температур 120-580 К. Перед на-

ступлением смешанной проводимости при температуре около 400 К происходит возрастание значений  $R_x$ .

Объяснение наблюдаемых особенностей температурного хода постоянной Холла в образцах с избыточной медью можно дать, исходя из особенностей зонной структуры  $\text{CuInTe}_2$ .

Низкотемпературный наклон кривой  $R_x \left( \frac{10^3}{T} \right)$ , по-видимому, соответствует активации легких дырок в валентной зоне  $v_2$  при переходе электронов на акцепторные уровни, прилегающие к верхней валентной зоне  $v_1$ . Величина энергии активации 0,022 эВ соответствует ширине энергетического зазора  $\Delta_{\text{кр.}} = E_{v_1}(\Gamma_5) - E_{v_2}(\Gamma_4)$ , полученной при теоретическом расчете зонной структуры. Активация дырок в зоне  $v_1$  происходит при температурах ниже 77 К.

Постоянство значений  $R_x$  в широком интервале температур обусловлено истощением акцепторных уровней. Появление максимума  $R_x$  перед наступлением смешанной проводимости и соответствующее ему уменьшение электропроводности можно связать с появлением тяжелых дырок в валентной зоне  $v_3$ , так как по мере перехода дырок в валентную зону  $v_3$  из зоны  $v_2$  эффективная концентрация дырок уменьшается в связи с уменьшением их подвижности.

Инверсии знака постоянной Холла в  $\text{CuInTe}_2$  не происходит, вероятно, в связи с тем, что энергия активации тяжелых дырок несколько меньше ширины запрещенной зоны и при наступлении собственной проводимости концентрации дырок остается значительно выше концентрации электронов.

Температурная зависимость дифференциальной термо-э.д.с.

$\alpha_0$  в  $\text{CuInTe}_2$  аномальная: в широком интервале температур ее значение почти не изменяется, перед наступлением смешанной проводимости  $\alpha_0$  немного увеличивается, а затем незначительно убывает при нагревании до температуры 770 К. Такой ход кривой  $\alpha_0 \left( \frac{10^3}{T} \right)$ , по-видимому, обусловлен истощением мелких акцепторных уровней и участием в явлениях переноса тяжелых дырок валентной зоны  $v_3$ . По температурной зависимости подвижности установлено, что при комнатной температуре в  $\text{CuInTe}_2$  преобладает рассеяние на полярных колебаниях кристаллической решетки.

Оценка эффективной массы плотности состояний легких дырок произведена по величине термо-э.д.с. и концентрации дырок с учетом величины параметра рассеяния в предположении параболичности валентной зоны  $v_2$  для образцов с минимальной концентрацией дырок. В образцах с концентрацией дырок  $1,4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  величина эффективной массы легких дырок имеет величину порядка 0,19 ш. . Расчет показал, что при возрастании концентрации дырок происходит увеличение их эффективной массы. Это свидетельствует о непараболичности валентной зоны  $v_2$ .

В сплавах, близких к исходному соединению  $\text{CuTe}$  /при  $x \leq 0,5$ /, обнаружена значительная собственная фоточувствительность и исследована спектральная зависимость фотопроводимости. Значения ширины запрещенной зоны сплавов, определенные по спектрам фотопроводимости, оказались близкими к значениям, полученным по положению края фундаментального поглощения.

Высокие значения удельного сопротивления и фоточувствительность сплавов состава  $x \leq 0,5$  могут свидетельствовать о наличии в запрещенной зоне этих сплавов глубоких примесных уровней и уровней прилипания, аналогичных соответствующим уровням в  $\text{CdTe}$ .

Общие выводы

1. Методами физико-химического анализа установлено, что сплавы  $(\text{CuInTe}_2)_x \cdot (\text{CdTe})_{1-x}$  образуют твердые растворы со структурой офалерита в интервале концентраций  $0 \leq x \leq 0,7$ .

Диаграмма состояния разреза  $\text{CuInTe}_2\text{-CdTe}$ , построенная по данным термографического исследования с учетом результатов рентгеноструктурного и микроструктурного анализа имеет вид, характерный для случая образования непрерывного ряда твердых растворов. При  $x > 0,7$  сплавы в твердом состоянии претерпевают полиморфное превращение и распадаются на упорядоченную и неупорядоченную фазы. Упорядоченная фаза имеет структуру халькопирита.

2. Разработанный нами режим кристаллизации позволил получить сплавы исследуемого разреза в виде слитков, состоящих из крупных монокристаллических зерен, и гомогенные монокристаллы  $\text{CuInTe}_2$ .

3. Оптическая ширина запрещенной зоны сплавов уменьшается по плавной кривой от 1,45 эВ до 0,86 эВ при изменении состава сплава от  $\text{CdTe}$  до  $x = 0,66$ , после чего линейно возрастает до 0,88 эВ при переходе к  $\text{CuInTe}_2$ . Излом кривой в точке минимума свидетельствует о качественном изменении зонной структуры сплавов при составе  $x \geq 0,66$ .

Сравнение спектров отражения сплавов и исходных соединений позволяет предположить, что сплавы состава  $x \leq 0,5$  имеют зонную структуру, качественно сходную со структурой  $\text{CdTe}$ , а сплавы состава  $x \geq 0,66$  - структуру, подобную зонной структуре  $\text{CuInTe}_2$ .

4. Зависимость подвижности дырок и теплопроводности от состава сплава в разрезе  $\text{CuInTe}_2\text{-CdTe}$  имеет такой же характер, как и в твердых растворах изовалентного замещения на основе бинарных алмазоподобных соединений. Минимальное значение подвижности и теплопроводности имеет сплав эквимолярного состава  $x = 0,5$  /.

5. Исследование края фундаментального поглощения показало, что ширина запрещенной зоны  $\text{CuInTe}_2$  составляет  $0,88 \pm 0,02$  эВ и определяется непрямыми электронными переходами. Температурный коэффициент ширины запрещенной зоны  $\frac{dE_g}{dT} = 2,4 \cdot 10^{-4}$  эВ/К. Результаты исследования поглощения и отражения подтвердили данные теоретического расчета зонной структуры  $\text{CuInTe}_2$  и позволили уточнить некоторые ее количественные параметры.

6. Устойчивая дырочная проводимость  $\text{CuInTe}_2$  обусловлена наличием односторонней области гомогенности /в сторону избытка  $\text{In}_2\text{Te}_3$  /. Избыток Te приводит к возникновению вакансий в "катионной" подрешетке, являющихся акцепторами. При введении избыточных атомов Cu или In образуются вакансии в подрешетке теллура, являющиеся донорами. Это приводит к частичной компенсации дырок. Акцепторные уровни являются водородоподобными.

7. Аномалии в температурной зависимости явлений переноса в  $\text{CuInTe}_2$  обусловлены особенностями его зонной структуры.

Оценка эффективной массы легких дырок в валентной зоне  $v_2$  дает значение  $0,19m_0$  вблизи экстремума зоны. Зависимость величины эффективной массы от концентрации дырок свидетельству-

ет о неараболичности зоны  $v_2$ .

8. Высокоомные сплавы состава  $x \leq 0,5$  обладают значительной фоточувствительностью и могут быть использованы для изготовления фотосопротивлений в близкой ИК области.

Основные результаты исследований докладывались и обсуждались на Симпозиуме по химической связи в полупроводниках /г. Минск, 1967/, на научной конференции Ленинградского инженерно-строительного института /1962/, I-й научно-технической конференции Кишиневского политехнического института им. С. Лазо /1965/, на научных семинарах лаборатории физико-химических свойств полупроводников ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР /Ленинград, 1962-1966/, на научных семинарах отраслевой лаборатории полупроводников Киевского государственного педагогического института им. А. М. Горького /1967-1971 / и опубликованы в следующих работах:

1. В. П. Чернявский, Доклады 20-й научной конференции ЛИСИ, Ленинград, 1962, стр. 10.
2. В. П. Чернявский, Тезисы докладов на научной конференции КПИ им. А. М. Горького, 1962, стр. 105.
3. В. П. Чернявский, Матер. докладов I-й научно-технич. конфер. КПИ, Кишинев, 1965, стр. 73.
4. В. П. Чернявский, Н. А. Горюнова, Р. Ю. Хансеваров, УДЖ. II, 1237, 1966.
5. И. И. Тычина, В. Г. Федотов, В. К. Митюрев, В. П. Чернявский, А. Г. Бычков, ПТЭ, № 2, 188, 1967.
6. В. П. Чернявский, Н. А. Горюнова, А. С. Борщевский, Тезисы

докладов Симпозиума по хим. связи в полупроводниках, Минск, 1967, стр. 53.

7. В.П.Чернявский, Н.А.Горюнова, А.С.Борщевский, Химическая связь в кристаллах, сб., изд. "Наука и техника", Минск, 1969, стр. 413.

8. В.П.Чернявский, УФЖ, 16, 1747, 1971.

9. В.П.Чернявский, Ю.И.Полыгалов, А.С. Поплавной, УФЖ т. 18, № 9, 1972 ( в печати).

БФ 24216. 29.1У. 72г. Объем 1,5 п.л. формат 60x84 I/16.  
Тир. 200 экз. Зак. 3062.

---

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