

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
 CuInTe_2 И СПЛАВОВ РАЗРЕЗА CuInTe_2 - 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. ПОТЯКЕВИЧ.

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 δ - 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 CuInTe_2 и твердых растворов.

3. Исследовать оптические свойства и зонную структуру CuInTe_2 и сплавов.

4. Исследовать явления переноса в 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 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 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.

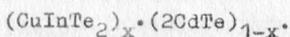
По данным термографического, микроструктурного и рентгеноструктурного исследований впервые построена диаграмма состояния разреза $CuInTe_2-CdTe$. Диаграмма соответствует случаю образования твердых растворов с их распадом и полиморфным превращением вблизи одного из компонентов.

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 ² / ± 5/
	"a" /±0,002Å/	"c" /±0,005Å/	солид.	лик- вид.	превр.	
CdTe	6,460	-	T _{пл.} =	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 ₂	6,195	12,39	T _{пл.} =	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 CuInTe_2 фронт кристаллизации перемещался от верхней части расплава к нижней. Образующиеся при кристаллизации включения Cu_2Te за счет сегрегации по удельному весу перемещались к нижнему концу слитков. Таким образом были получены монокристаллические слитки

CuInTe_2 , в которых свыше 95% объема не содержало включений Cu_2Te .

Так как условия кристаллизации приближались к равновесным, количество образующихся включений Cu_2Te было значительно меньшим /порядка 1-2 объема. %/, чем при охлаждении расплава в режиме выключенной печи.

При закалке CuInTe_2 путем быстрого погружения тонкостенной ампулы с расплавом в водный раствор NaCl стеклооб-

разования не наблюдалось.

В третьей главе изложены результаты исследования оптических свойств и зонной структуры 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 CuInTe_2 определяется непрямыми электронными переходами между вершиной валентной зоны и дном зоны проводимости. Ширина запрещенной зоны 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 CuInTe_2 электронных переходов между валентными зонами $v_3 \rightarrow v_1$ и $v_3 \rightarrow v_2$.

Исследование отражения в CuInTe_2 и сплавах произведено при комнатной температуре в естественном свете в интервале энергий фотонов 0,6-5,7 эВ. Спектр отражения CuInTe_2 в общих чертах подобен спектру отражения 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 CuInTe_2 *.

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

Энергетический спектр 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 Γ_5 и Γ_4 , а также малой величиной кристаллического расщепления $\Delta_{кр.} = 0,02$ эВ/в точке Γ зоны Бриллюэна, что обусловлено отсутствием тетрагонального сжатия кристаллической решетки. Уровень Γ_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 Γ и отвечает представлению Γ_1 . Ближайший к Γ_1 уровень в зоне проводимости Γ_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 CuInTe_2

Электронные переходы	Энергии, эВ	
	теоретич.	эксперим.
$E_{\text{г непр.}} = E_{\text{с}}(\Gamma_1) - E_{\text{в1}}(N_1)$	0,76	0,88
$\Delta \text{кр.} = E_{\text{в1}}(\Gamma_5) - E_{\text{в2}}(\Gamma_4)$	0,02	0,022
$E_{\text{с}}(\Gamma_1) - E_{\text{в3}}(\Gamma_5)$	1,77	1,78
$E_{\text{с}}(N_1) - E_{\text{в1}}(N_1)$	2,45	2,30

По расположению пиков и их относительной интенсивности спектр отражения сплава состава $x = 0,66$ подобен спектру отражения CuInTe_2 , а спектр отражения сплава состава $x = 0,5$ подобен спектру отражения CdTe . Это может свидетельствовать о том, что зонная структура сплавов состава $x \leq 0,5$ качественно подобна зонной структуре CdTe , а зонная структура сплавов состава $x \geq 0,66$ - зонной структуре 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 CuInTe_2 .

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

Таблица 3

Некоторые физические параметры сплавов разреза CuInTe_2 - CdTe

Состав сплава, x	σ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	ρ , см ⁻⁵ , $\times 10^{-18}$	μ , см ² /В·с	α_0 , мкВ/К	α , ВТ/м·К	M , К ⁻¹
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	$0,64 \cdot 10^{-7}$
CdTe	$6 \cdot 10^{-6}$	-	-	+ 870	4,0	$1,05 \cdot 10^{-9}$

при комнатной температуре. Сплавы и исходное соединение CuInTe_2 обладают дырочной проводимостью. Как видно из таблицы, сплавы, близкие по составу к 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 / Cu , In и Cd / в кристаллической решетке, а также на дефектах кристаллической решетки. Дефекты решетки в указанных сплавах, по-видимому, имеют такую же природу, как и в CaTe , полученном сплавлением Ca и 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 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 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 CuInTe_2 .

Наличие устойчивой дырочной проводимости в 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 CuTe и другими соединениями типа A^2B^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 CuInTe_2 имеет одностороннюю область гомогенности /в сторону избытка In_2Te_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 In и 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 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 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 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.

α_0 в CuInTe_2 аномальная: в широком интервале температур ее значение почти не изменяется, перед наступлением смешанной проводимости α_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 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 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 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 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 CdTe до $x = 0,66$, после чего линейно возрастает до 0,88 эВ при переходе к 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 CdTe , а сплавы состава $x \geq 0,66$ - структуру, подобную зонной структуре 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 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 CuInTe_2 и позволили уточнить некоторые ее количественные параметры.

6. Устойчивая дырочная проводимость CuInTe_2 обусловлена наличием односторонней области гомогенности /в сторону избытка In_2Te_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 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.