

-84

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
имени Н. С. КУРНАКОВА

---

В. С. ГРИГОРЬЕВА

*Вера Эли.*

**Твердые растворы замещения некоторых  
полупроводниковых соединений  
со структурой  $ZnS$**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации, представленной на соискание  
ученой степени кандидата химических наук

Москва  
1959

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
имени Н. С. КУРНАКОВА

---

В. С. ГРИГОРЬЕВА

На правах рукописи.

Твердые растворы замещения  
некоторых полупроводниковых  
соединений со структурой  $ZnS$

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации, представленной на соискание  
ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель доктор химиче-  
ских наук — Н. А. ГОРЮНОВА.

Москва  
1959

## Введение

Растущие потребности применения полупроводников в различных областях техники выдвигают ряд новых задач, одной из которых является изыскание новых полупроводниковых материалов с разнообразными свойствами.

В настоящее время, наряду с такими элементами как германий, кремний и селен, успешное применение в полупроводниковых приборах находят некоторые бинарные соединения с выраженным типом ковалентной связи между атомами и кристаллизующиеся в структуре цинковой обманки. Большой практический интерес представляют твердые растворы замещения на основе названных полупроводниковых соединений. В твердых растворах такого рода возможна вариация свойств, что может привести к расширению круга полупроводниковых материалов.

Вопрос об условиях взаимной смешиваемости в данной группе веществ имеет и теоретическое значение с точки зрения углубления наших знаний о возможности образования твердых растворов среди соединений с переходным ионно-ковалентным типом связи, к которому относятся вышеупомянутые соединения типа  $ZnS$ .

Первые работы в этом направлении показали, что образование твердых растворов в группе веществ с преимущественно ковалентным характером связи имеет специфические особенности. Однако имеющиеся экспериментальные материалы в данном классе веществ еще не создают целостной картины, на основе которой можно было бы сформулировать закономерности этого процесса. В особенности это относится к образованию твердых растворов на основе гетеровалентного замещения. Поэтому имеет значение накопление экспериментального материала в этой мало исследованной области. Весьма перспективными с практическими целями являются соединения, образованные элементами III и V подгруппы периодической системы Менделеева — так называемые  $A^{III}B^V$ , в которых ковалентная связь выражена наиболее сильно, а также халькогениды галлия и теллурид индия — обычно обозначаемые  $A_2^{III}B_3^{VI}$ .

Возник вопрос о характере взаимодействия между этими веществами и о возможности образования в таких системах

твердых растворов замещения. Разработка данной темы и явилась целью настоящей работы, проведенной в лаборатории полупроводников Физико-технического института Академии наук СССР.

Полученные данные позволили расширить круг полупроводниковых материалов и дополнить сведения об условиях образования твердых растворов замещения среди соединений с выраженным типом ковалентной связи и структурно-дефектных соединений.

Глава I-ая. Первая глава содержит литературный обзор.

В первом параграфе дан общий обзор литературы, касающийся образования твердых растворов среди различных классов соединений. Вкратце рассмотрены работы, охватывающие дорентгеновский период исследования, и более подробно поздние работы. Отмечена количественная оценка пределов смешимости веществ (Гримм, Гольдшмидт), а также роль химической связи при образовании твердых растворов (Никитин, Грушвицкий, Лебедев, Горюнова).

Во втором параграфе рассмотрены работы, касающиеся образования твердых растворов замещения в соединениях со структурой ZnS. Отмечена специфика характера взаимодействия между атомами в этой группе веществ. В таблицы сведены основные свойства этих соединений и показано закономерное изменение свойств как в изоэлектронных рядах, так и в рядах соединений, образованных элементами — аналогами. Показана возможность получения веществ с заранее заданными свойствами на основе образования твердых растворов замещения. Приведены экспериментальные результаты образования твердых растворов между полупроводниковыми соединениями со структурой ZnS типа  $A^{III}B^V$ ,  $A_2^{III}B_3^{VI}$ ,  $A^{II}B^{VI}$ , а также между элементами IV группы — кремнием и германием.

В третьем параграфе даются краткие выводы по экспериментальным данным рассмотренных работ. Подчеркивается роль химической связи при взаимодействии веществ рассматриваемой кристаллохимической группы алмаз — цинковая обманка — вюртцит. Отмечается, что в соединениях с преимущественно ковалентной связью условия образования твердых растворов становятся более жесткими.

Глава II-ая. Вторая глава состоит из методической части и описания поискового исследования некоторых систем с целью выбора объектов для более детального изучения.

В методической части дается описание метода синтеза, примененного в данной работе — синтез из элементов в кварцевых эвакуированных ампулах. Приводятся данные, характеризующие чистоту исходных веществ и способы очистки некоторых из них (мышьяк, фосфор). Приводятся методы исследования систем и дается характеристика каждого метода.

В первом параграфе поисковой части освещается состояние вопроса к моменту постановки настоящей работы. Указывается, что по вопросу влияния специфики ковалентной связи на возможность образования твердых растворов не только высказывались противоположные точки зрения, но и не была известна возможность образования твердых растворов на основе изовалентного и гетеровалентного замещения наиболее интересных веществ этой группы.

Исходя из вышеизложенного, ставится задача работы — изучение возможности гетеровалентного и изовалентного замещения при образовании твердых растворов на основе полупроводниковых соединений типа  $A^{III}B^V$  (в которых наиболее выражена ковалентная связь), а также дефектно-структурных соединений типа  $A_2^{III}B_3^{VI}$ . Последние были исследованы нами с точки зрения их электрических свойств [3]. Было показано, что они являются полупроводниками и занимают приблизительно промежуточное место между соответствующими членами изоэлектронного ряда. На этом основании мы предположили, что в случае близости связи с соединениями  $A^{III}B^V$  они могут образовывать твердые растворы при гетеровалентном замещении.

В качестве объектов поисковых работ были взяты следующие системы:

- |                |  |
|----------------|--|
| 1) InP — InAs, | 4) GaAs — Ga <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> ,                            |
| 2) GaAs — Ge,  | 5) Ga <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> — In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> , |
| 3) InAs — Ge,  | 6) Ga <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> — Ga <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , |
|                | 7) Ga <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> — In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> . |

В результате исследования, в основном рентгенографическим методом (системы Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> — In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>; GaAs — Ge; InAs — Ge исследованы более детально), установлено образование твердых растворов в системах: InAs—InP; GaAs—Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>; Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> — In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>; Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> — Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>; Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> — In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. В системах GaAs — Ge; InAs — Ge не обнаружено значительной растворимости в сплавах стехиометрического состава.

Полученные данные позволили высказать предположение, что разница в типе связи в соединениях  $A_2^{III}B_3^{VI}$  с соедине-

ниями  $A^{III}B^V$  настолько невелика, что не будет препятствовать образованию твердых растворов в широком интервале концентраций.

На основе поисковых работ объектами детального исследования были выбраны две системы:  $GaAs - Ga_2Se_3$  и  $Ga_2Te_3 - In_2Te_3$ .

Глава III-я. Третья глава содержит экспериментальные данные по исследованию систем  $GaAs - Ga_2Se_3$  и  $Ga_2Te_3 - In_2Te_3$ .

### А. Система $GaAs - Ga_2Se_3$

Система  $GaAs - Ga_2Se_3$  была подвергнута более детальному изучению, т. к. один из ее компонентов — арсенид галлия является весьма перспективным для использования в практике. С теоретической точки зрения, исследование этой системы вело к углублению наших знаний о роли химической связи при образовании твердых растворов замещения, расширяло наши сведения о структурно дефектных решетках типа  $A_2^{III}B_3^{VI}$ , являлось дополнительным экспериментальным материалом в вопросе образования твердых растворов по принципу гетеровалентного замещения.

В первом параграфе приведены экспериментальные результаты исследования твердых растворов системы. Указываются условия синтеза и методы, примененные для установления твердых растворов в полученных сплавах. Были использованы рентгеноструктурный, микроструктурный, термический анализы; определен удельный вес и рассчитана рентгеновская плотность; произведены измерения электропроводности и фотоэффекта. Синтезированы сплавы, отвечающие 9-ти составам, включающие исходные бинарные соединения разреза  $GaAs - Ga_2Se_3$  тройной системы  $Ga - As - Se$ .

Рентгеноструктурный фазовый анализ выявил на рентгенограммах всех сплавов наличие одной фазы, отвечающей структуре типа цинковой обманки; на рентгенограмме сплава состава  $2GaAs \cdot Ga_2Se_3$  помимо основной фазы (типа  $ZnS$ ), имелись дополнительные линии, которые, судя по расчету межплоскостных расстояний, соответствуют решетке  $GaSe$ . Расчет периодов идентичности полученных сплавов показал линейное изменение от значений  $5,65_3\text{\AA}$  ( $GaAs$ ) до  $5,42\text{\AA}$  ( $Ga_2Se_3$ ), за исключением сплава состава

$2\text{GaAs} \cdot \text{Ga}_2\text{Se}_3$ , где параметр решетки не соответствовал линейному ходу кривой. Металлографическое изучение выявило во всех сплавах наличие дендритной структуры, что указывает на затрудненность диффузии в твердом состоянии, <sup>соединений,</sup> связанной с выраженным типом ковалентной связи между атомами, к которым относится один из исходных компонентов — арсенид галлия. Результаты термического анализа подтвердили данные рентгеноструктурного анализа. Для всех сплавов были получены четкие перегибы, характеризующие образование твердых растворов. Наблюдаемый большой температурный интервал между точками солидуса и ликвидуса объясняет дендритную ликвацию сплавов. Для некоторых сплавов имелись дополнительные слабые эффекты в интервале температур  $840\text{—}900^\circ$ , что может быть объяснено недостаточной гомогенизацией сплавов, о чем говорит также и дендритная структура сплавов. Значения удельных весов, определенных экспериментально, и рентгеновской плотности, вместе с данными рентгеноструктурного анализа, дают основание считать, что полученные твердые растворы являются твердыми растворами замещения. Измерения проводимости и фоточувствительности в промежуточных сплавах показали, что проводимость меняется монотонно в зависимости от концентрации. Фоточувствительность с максимумом спектральной чувствительности  $0,7 \text{ м. к.}$  для составов, близких к  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , постепенно меняется до  $1,2 \text{ м. к.}$  для составов, более близких по составу к  $\text{GaAs}$ . С целью гомогенизации сплавов был проведен отжиг при температуре  $650^\circ$  в течение  $1000\text{—}1200 \text{ ч.}$  Микроструктурное исследование шлифов после отжига показало возможность гомогенизации полученных твердых растворов. Таким образом, на основании результатов исследования сплавов системы  $\text{GaAs} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$  впервые доказано существование твердых растворов при гетеровалентном замещении в широком интервале концентраций и полупроводниковая характеристика сплавов. Некоторые физико-химические свойства сплавов системы приведены в таблице 1.

Некоторые структурные и физико-химические свойства твердых растворов системы GaAs — Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

№№ п/п	Состав сплава	Молекулярные соотношения бинарных компонентов в %		Структура	Периоды идентичности А	Уд. вес, гр/см <sup>3</sup>	Рентгеновская плотность, гр/см <sup>3</sup>	Микротвердость, кг/мм <sup>2</sup>
		3GaAs	Ga <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>					
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	GaAs	100	0	ZnS	5,65 <sub>3</sub>	5,33	5,38	721
2	21 GaAs · Ga <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	87,5	12,5	„	5,62 <sub>5</sub>	5,22	5,25	705
3	9 GaAs · Ga <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	75	25	„	5,60 <sub>7</sub>	5,19	5,24	728
4	4,5 GaAs · Ga <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	60	40	„	5,55 <sub>3</sub>	5,11	5,27	745
5	3 GaAs · Ga <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	50	50	„	5,54 <sub>7</sub>	5,07	5,22	860
6	2 GaAs · Ga <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	40	60	ZnS и неизв.	5,62	5,15	—	743
7	GaAs · Ga <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	25	75	ZnS	5,50 <sub>5</sub>	5,03	5,16	735
8	GaAs · 3 Ga <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	10	90	„	5,45 <sub>7</sub>	4,95	5,23	567
9	Ga <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	0	100	„	5,42 <sub>1</sub>	4,85	5,19	316

В. Система Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>—In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

Поисковыми исследованиями была выяснена возможность образования твердых растворов в системе Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>—In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. С целью выяснения области гомогенности тройной фазы и характера замещения Ga на In было предпринято более детальное исследование данной системы. Интересно было сопоставить характер кристаллизации образующихся твердых растворов в этой системе с характером кристаллизации систем, в которых происходит замещение тех же структурных единиц, но компоненты которых обладают более выраженным ковалентным типом связи, как, например, системы GaSb—InSb и GaAs—InAs, исследованные другими авторами.

Такое сопоставление позволяло выяснить влияние усиления ковалентной связи при замещении одних и тех же компо-

нентов при взаимодействии веществ данной кристаллохимической группы.

Кроме того, исследования взаимодействия дефектно-структурных соединений типа  $A_2^{III}B_3^{VI}$ , к которым относятся исходные компоненты системы, были интересны тем, что эти соединения представляют пример полупроводников с регулярными дефектами и являются объектами прецизионных физических исследований.

В первом и втором параграфах приведены: метод синтеза сплавов системы, результаты исследования, обсуждение и выводы.

В данной системе были синтезированы сплавы 9-ти составов, включая исходные соединения, лежащие на линии разреза  $Ga_2Te_3 - In_2Te_3$  тройной системы  $Ga - Te - In$ .

Для суждения о фазовом составе полученных сплавов и наличия образования твердых растворов были использованы методы рентгеноструктурного фазового и микроструктурного анализов; во всех сплавах был определен удельный вес и высчитана рентгеновская плотность. Рентгеноструктурный анализ сплавов показал, что все сплавы обладают структурой цинковой обманки, причем период идентичности изменяется линейно в соответствии с законом Вегарда, от величины  $In_2Te_3$  ( $6,14_3\text{\AA}$ ) до  $Ga_2Te_3$  ( $5,89_5\text{\AA}$ ). Это свидетельствует о том, что во всем интервале концентраций данного разреза системы имеется образование твердых растворов. Изучение микроструктуры сплавов выявило наличие одной фазы и достаточную однородность сплавов непосредственно после синтеза.

Значения экспериментально определенного удельного веса показали хорошую сходимость, в пределах точности анализа, с рассчитанной рентгеновской плотностью, что вместе с результатами рентгеновского анализа указывает на то, что образуемые в данной системе твердые растворы являются твердыми растворами замещения. Для установления принадлежности полученных твердых растворов к классу полупроводников были проведены измерения проводимости и фотопроводимости.

Как показали измерения, проводимость в сплавах данной системы меняется таким образом, что имеет минимум при соотношении компонентов 1:1. Изучение внутреннего фотоэффекта в этой системе выявило наличие фотопроводимости с изменением в соответствии с составом.

Таблица 2

Некоторые структурные и физико-химические свойства твердых растворов системы  
Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> --- In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

№№ п/п	Состав	Молекулярные соотношения бинарных соединений в %		Структура	Название фаз	Периоды идентичности В, Å	Удельный вес, гр/см <sup>3</sup>	Рентгеновская плотность, гр/см <sup>3</sup>	Микротвердость, кгр/мм <sup>2</sup>
		Ga <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>						
1	Ga <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	100	0	ZnS	одна	5,89 <sub>5</sub>	5,52	5,51	242
2	7 Ga <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> · In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	87,5	12,5	"	"	5,91 <sub>8</sub>	5,50	5,55	169
3	3 Ga <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> · In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	75	25	"	"	5,95 <sub>5</sub>	5,55	5,64	181
4	1,5 Ga <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> · In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	60	40	"	"	6,01 <sub>0</sub>	5,57	5,65	181
5	Ga <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> · In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	50	50	"	"	6,01 <sub>9</sub>	5,62	5,72	182
6	Ga <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> · 1,5 In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	40	60	"	"	6,06 <sub>6</sub>	5,64	5,58	—
7	Ga <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> · 3 In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	25	75	"	"	6,09 <sub>4</sub>	5,67	5,74 <sub>5</sub>	169
8	Ga <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> · 7 In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	12,5	87,5	"	"	6,11 <sub>9</sub>	5,72	5,76	168
9	In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	0	100	ZnS	"	6,14 <sub>3</sub>	5,80	5,80 <sub>7</sub>	174

Таким образом доказано образование непрерывного ряда твердых растворов в системе  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  —  $\text{In}_2\text{Te}_3$  и полупроводниковая характеристика сплавов.

Некоторые физико-химические свойства приведены в таблице № 2.

Глава IV-ая. Основные результаты, обсуждение и общие выводы.

Основные результаты работы:

1. Установлено образование твердых растворов замещения в псевдобинарных разрезах  $\text{GaAs}$  —  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  —  $\text{In}_2\text{Te}_3$  тройных систем  $\text{Ga} - \text{Se} - \text{As}$  и  $\text{Ga} - \text{Te} - \text{In}$ .

Получены полупроводниковые вещества типа арсено-селенидов галлия (система  $\text{GaAs} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ ) и промежуточных сплавов системы  $\text{Ga}_2\text{Te}_3 - \text{In}_2\text{Te}_3$ .

В системе  $\text{GaAs} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ , впервые в группе веществ со структурой  $\text{ZnS}$ , получены твердые растворы на основе гетеровалентного замещения, являющиеся новыми полупроводниками.

2. Обнаружено образование твердых растворов замещения в разрезах  $\text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{Ga}_2\text{Te}_3$ ;  $\text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$  тройных систем  $\text{Ga} - \text{Se} - \text{Te}$ ;  $\text{Ga} - \text{Se} - \text{In}$ .

3. Выявлено отсутствие значительной растворимости, при примененном режиме кристаллизации, в сплавах стехиометрического состава систем  $\text{GaAs} - \text{Ge}$ ;  $\text{InAs} - \text{Ge}$ .

Проведенные исследования по выяснению возможности образования твердых растворов замещения среди ряда соединений с переходной ионно-ковалентной связью, характерной для бинарных компонентов изученных систем, существенно дополнили экспериментальный материал для суждения о роли химической связи при взаимодействии соединений кристаллохимической группы алмаз — цинковая обманка — вюртцит. Чем более выражена ковалентная связь, тем жестче становятся условия для получения равновесных систем при прочих равных условиях (системы  $\text{Ga}_2\text{Te}_3 - \text{In}_2\text{Te}_3$ ;  $\text{GaSb} - \text{InSb}$ ;  $\text{GaAs} - \text{InAs}$ ).

Согласно положению Гольдшмидта и Никитина, одним из определяющих факторов изоморфной смесимости кристаллов является близость химической связи. Следовательно, на основании наличия твердых растворов замещения с широкой областью гомогенности в системе  $\text{GaAs} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$  можно предполагать, что характер распределения электронной плотности между атомами этих соединений близок, несмотря на дефектность структуры селенида галлия.

Образование твердых растворов в системе  $\text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$ , исходные компоненты которых обладают различными структурами, свидетельствует, в дополнение к имеющимся данным, о том, что изоструктурность не играет решающей роли при образовании твердых растворов в этой группе веществ.

Система  $\text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$  представляет большой интерес для дальнейшего изучения, так как в этой системе наблюдается переход структур. Более подробное исследование системы может дать материал для дополнительного суждения о возможности и условиях морфотропных переходов в данной группе.

В свете последних данных, изучение систем типа  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  с  $\text{A}^{\text{IV}}$ , так же не являющихся предметом нашего детального исследования, представляет теоретический и практический интерес в связи с возможностью использования в практических целях сплавов, даже в пределах узких областей гомогенности.

Соображения, указанные выше в отношении систем  $\text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$  и типа  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}} - \text{A}^{\text{IV}}$ , позволяют считать, что эти системы являются объектами дальнейшей работы в этом направлении.

---

#### Основные результаты работы опубликованы в статьях:

1. Н. А. Горюнова, В. С. Григорьева, Об арсено-селенидах галлия, ЖТФ, т. XXVI, в. 10, 2158, 1956.
2. В. С. Григорьева, Твердые растворы в системе  $\text{Ga}_2\text{Te}_3 - \text{In}_2\text{Te}_3$ , ЖТФ, т. XXVIII, в. 8, 1670, 1958.
3. Н. А. Горюнова, В. С. Григорьева, Б. Т. Коноваленко, С. М. Рывкин, Фотоэлектрические свойства некоторых соединений со структурой цинковой обманки, ЖТФ, т. XXV, в. 10, 1675, 1955.